

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN
TE AMSTERDAM

PROCEEDINGS

VOLUME XXXVII

No. 8

President: J. VAN DER HOEVE

Secretary: B. BROUWER

CONTENTS

In memoriam Mevrouw CURIE, p. 470.
Rapport van de heeren C. WINKLER, M. W. WOERDEMAN en C. U. ARIËNS KAPPERS
over de ter uitgave in de werken der Akademie aangeboden verhandeling van Mevr.
Dr. A. J. VAN BORK—FELTKAMP: *Results of researches on 18 brains of Battaks*,
p. 471.
A. A. NIJLAND: "Das empirische Fehlergesetz", p. 472.
F. A. VENING MEINESZ: "The Gravity Expedition of Hr. Ms. K XVIII", p. 478.
W. H. KEESEM and DOBIESLAW W. DOBORZYNSKI: "Measurements on the thermal
expansion of Jena thermometer glass 2954III", p. 480.
A. A. NIJLAND: "Mittlere Lichtkurven von langperiodischen Veränderlichen. XIX.
R Camelopardalis". (With one plate), p. 481.
F. M. JAEGER and E. ROSENBOHM: "The Exact Measurement of the Specific Heats of
Metals at High Temperatures: XVII. Calorimetric Retardation-phenomena in the
Case of Cerium and Chromium", p. 489.
H. R. KRUYT et R. RUYSEN: "Les potentiels d'écoulement de capillaires en paraffine",
p. 498.
J. F. SCHOUTEN: "Zur Analyse der Blendung". (Communicated by Prof. L. S. ORNSTEIN),
p. 506.
J. F. SCHOUTEN: "Eine entoptische Methode zur Bestimmung der spektralen Durch-
lässigkeit der Augapfelwand". (Communicated by Prof. L. S. ORNSTEIN), p. 516.
D. VAN DANTZIG: "Electromagnetism, independent of metrical geometry. 1. The
foundations". (Communicated by Prof. J. A. SCHOUTEN), p. 521.
D. VAN DANTZIG: "Electromagnetism independent of metrical geometry. 2. Variational
principles and further generalisation of the theory". (Communicated by Prof. H.
KRAMERS), p. 526.
P. COHEN HENRIQUEZ: "A mathematical analysis of the single and double six-ring".
(Communicated by Prof. J. BÖESEKEN), p. 532.
F. W. WENT: "On the pea test method for auxin, the plant growth hormone", p. 547.
M. VAN EIK: "Versuche über den Einfluss des Kochsalzgehalts in der Nährlösung auf
die Entwicklung von Salicornea herbacea und auf die Zusammensetzung der Salze
im Zellinnern dieser Pflanze". (Communicated by Prof. J. C. SCHOUTE). (With one plate),
p. 556.

L. NOTEBOOM: "Experimental catatonia by means of derivatives of mescaline and adrenalin". (Communicated by Prof. B. BROUWER), p. 562.

F. J. NIEUWENHUYZEN: "Pharmacologische Eichung des Nikotins an Ratten und Mäusen". (Communicated by Prof. B. BROUWER), p. 575.

A. DE BUCK and N. H. SWELLENGREBEL: "Further observations on the pattern of the upper surface of the ova in the dutch varieties of *A. maculipennis*". (Communicated by Prof. W. A. P. SCHÜFFNER). (With one plate), p. 578.

Bij de opening der vergadering van de Afdeeling Natuurkunde der Koninklijke Akademie van Wetenschappen wijdt de voorzitter de volgende woorden aan de nagedachtenis van

MEVROUW CURIE.

Mijne Heeren,

Een zwaar verlies heeft de wetenschap geleden door het verlies van Mevrouw CURIE; onze afdeeling betreurt in haar een der buitenlandsche leden.

De ontdekking der X-stralen door RÖNTGEN in het jaar 1895 en de opvallende eigenschappen dezer stralen, wekte in de wetenschappelijke wereld en verre daarbuiten de grootste belangstelling op. HENRI BECQUEREL kon reeds den 24en Februari 1896 in de Academie van Wetenschappen te Parijs mededeelen, dat Uraanzouten spontaan stralen uitzonden van groot doordringingsvermogen.

Hiermede was de radio-activiteit, eene nieuwe eigenschap der materie, ontdekt.

Het is de onsterfelijke verdienste van het echtpaar CURIE geweest, in 1898 twee nieuwe elementen te ontdekken: het Polonium en het Radium, die de radio-actieve eigenschappen van het Uraan millioenenmalen sterker bezaten.

Eene meesterlijke uiteenzetting, hoe deze elementen het beste uit de grondstoffen verkregen worden, werd door Mevrouw CURIE gegeven in haar *Thèse présentée à la Faculté des Sciences, Paris, 1903*.

Vele en velerlei onderzoeken over de eigenschappen der radio-actieve elementen zijn door Mevrouw CURIE en hare medewerkers gedaan. Herinnerd zij slechts nog aan de afscheiding van het metallieke Radium in samenwerking met DEBIERNE.

Van haar kan getuigd worden, dat zij tot haar dood onverdronken gewerkt heeft, niet alleen aan de abstracties der wetenschap, maar ook tot zeer direct heil der menschheid.

Rapport van de heeren C. WINKLER, M. W. WOERDEMAN en C. U. ARIËNS

KAPPERS over de ter uitgave in de werken der Akademie aangeboden verhandeling van Mevrouw Dr. A. J. VAN BORK—FELTKAMP: *Results of researches on 18 brains of Battaks.*

De verhandeling van Mevrouw Dr. VAN BORK bevat, na een kort overzicht van de litteratuur van de Anthropologie der Battaks, de uitkomsten van een onderzoek van 15 Karo cerebra, die statistisch bewerkt zijn en van 3 Toba cerebra, die zich door hun gering aantal leenden tot een behandeling stuk voor stuk.

In hoofdzaak valt het werk uiteen in een beschrijving van den algemeenen vorm aan de hand van de resultaten der meer en meer gebruikelijke indexbepalingen en in een studie van het groevenpatroon. Ter vergelijking van de geconstateerde kenmerken, is ten deele gebruik gemaakt van een reeds vroeger verricht onderzoek van ruim 40 cerebra van Nederlanders.

Voor zoover de Battaks zich onderscheiden door eigenaardigheden, die bij dat vroegere onderzoek niet in aanmerking kwamen, zijn ter vergelijking opnieuw 100 Nederlander hemisferen bewerkt.

Het onderzoek van Mevrouw VAN BORK heeft het door tal van auteurs aangehoond verband tusschen algemeenen vorm en fissuratierichting wederom bevestigd. Bleek evenwel bij de tot dusver bestudeerde groepen (b.v. Chinnezen) een bepaalde fissuratierichting vrijwel in het geheele cerebrum neiging te hebben tot overheersching; bij de Battaks schijnen zelfs de verschillende hersenlobben te dien aanzien een zekere zelfstandigheid aan den dag te leggen.

Merkwaardig is de vrij hoge frequentie van het verschijnsel der bathrocephalie bij de Battaks, mede vooral in verband met een mededeeling van Dr. LUBBERHUIZEN over hersenen uit den Indischen archipel. Ook deze eigenaardigheid blijkt plaatselijk van invloed op de fissuratierichting.

De litteratuur over de anthropologie der Battaks wijst nauwelijks op verschillen tusschen de Karo's en Toba's. Het trekt daarom de aandacht, dat de beschikbare Tobahersenen zich ten aanzien van de fissuratie van de area striata met inbegrip van den S. lunatus onderscheiden van de Karohersenen. In dit opzicht is het Tobamateriaal vrij homogeen en de eigenaardigheid der fissuratiecalcarina posterior beantwoordt aan een vorm, die ELL. SMITH als zeer zeldzaam beschreven heeft. Terecht evenwel onthoudt de schrijfster zich ervan, hieraan een anthropologische conclusie te verbinden, omdat het aantal Toba cerebra daartoe te klein is.

Het werk maakt den indruk op nauwkeurige waarnemingen en metingen te berusten en de schrijfster is critisch in hare conclusies. De ondergetekende adviseeren dan ook het in de Verhandelingen der Akademie op te nemen.

w.g. C. WINKLER.

„ M. W. WOERDEMAN.

„ C. U. ARIËNS KAPPERS.

Astronomy. — Das empirische Fehlergesetz. Von A. A. NIJLAND.

(Communicated at the meeting of September 29, 1934).

Bekanntlich hat LAPLACE (*Théorie analytique des Probabilités* [1812]) eine Ableitung der exponentiellen Fehlerkurve

$$\Phi(x) = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 x^2} \dots \dots \dots \quad (I)$$

gegeben, indem er sich den beobachteten Fehler aus sehr vielen Elementarfehlern $u, v, w \dots$ zusammengesetzt denkt, die alle in ihrer Frequenz dem gleichen Gesetze $\varphi(u), \varphi(v), \varphi(w) \dots$ folgen. Später hat BESSEL (*Astr. Nachr.* 358, 359 [1838]) die Theorie von LAPLACE nach zwei Seiten hin erweitert. Vorerst können bei BESSEL die Elementarfehler verschiedenen Gesetzen $\varphi(u), \chi(v), \omega(w) \dots$ gehorchen; weiter hat er die exponentielle Form als erste Näherung betrachtet, und die definitive Formel lautet, wenn man sich zu einem Fehlergesetze geraden Charakters beschränkt:

$$\Phi_B(x) = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 x^2} \{1 + \beta_4 \psi_4(x) + \beta_6 \psi_6(x) + \dots\} \dots \quad (II)$$

Die Koeffizienten β sind gewisse Kombinationen der mittleren Fehler verschiedener Ordnung: η_1 (des durchschnittlichen Fehlers), η_2 (des meistens mit ε angedeuteten mittleren Fehlers), η_3 u.s.w., während die Funktionen ψ in engem Zusammenhang mit den Polynomen von HERMITE stehen. Insbesondere:

$$\beta_4 = \frac{[\eta_4^4] - 3[\eta_2^4]}{24[\eta_2^2]^2},$$

wo die eckigen Klammern eine sich über die Elementarfehler erstreckende Summierung bedeuten, und

$$\psi_4(x) = \left(\frac{x}{\varepsilon}\right)^4 - 6\left(\frac{x}{\varepsilon}\right)^2 + 3,$$

wo $\varepsilon = \sqrt{[\eta_2^2]}$ den mittleren Fehler des resultierenden Fehlers x darstellt.

Werden in der Entwicklung auch die ungeraden Glieder mitgenommen, so entsteht die von CHARLIER (*Arkiv för Math., Astr. och Fysik* Bd. 2, Nr. 8 [1905]) mitgeteilte Formel; ihm war augenscheinlich die BESSELSche Arbeit nicht bekannt.

Zur Prüfung der exponentiellen Formel hat BESSEL mehrere Beobachtungsreihen von BRADLEY herangezogen. So 300 Deklinationen einiger häufig beobachteten Sterne. „Ich habe abgezählt“, schreibt er, „wie viele Fehler sich innerhalb enger von 0 bis zu den grössten Fehlern fortgehender Begrenzungen fanden.“ Bei den auf (den Fall von) 100 (Beobachtungen) reduzierten Abzählungen war das Resultat:

TABELLE I.

Grenzen	Bg	Theorie	Unterschied
0"0 — 0"4	22.0	19.5	— 2.5
0.4 — 0.8	19.3	18.3	— 1.0
0.8 — 1.2	18.3	16.2	— 2.1
1.2 — 1.6	9.3	13.6	+ 4.3
1.6 — 2.0	9.0	10.6	+ 1.6
2.0 — 2.4	7.7	7.9	+ 0.2
2.4 — 2.8	3.3	5.5	+ 2.2
2.8 — 3.2	5.0	3.6	— 1.4
3.2 — 3.6	2.7	2.2	— 0.5
3.6 — 4.0	1.3	1.3	0.0
4.0 etc.	2.0	1.4	— 0.6

$$\varepsilon = \pm 1.6327$$

BESSEL beschränkt sich zu der Bemerkung, dass aus dem angeführten Beispiel eine nahe Übereinstimmung der Erfahrung mit der Theorie hervorgeht, erwähnt aber nicht, dass die $B-R$, obwohl vielleicht befriedigend klein, einen stark systematischen Charakter tragen: es kommen sowohl die kleinen wie auch die allergrössten Fehler häufiger vor, als es die exponentielle Formel verlangt. Man hätte doch gewiss erwarten können, dass BESSEL die Erfahrungsergebnisse eher mit der eignen Theorie (Formel II) als mit der einfachen exponentiellen Formel I von LAPLACE verglichen hätte. Es werden die Schnittpunkte der beiden Kurven I und II mit grosser Annäherung durch

$$\psi_4(x) \equiv \left(\frac{x}{\varepsilon}\right)^4 - 6 \left(\frac{x}{\varepsilon}\right)^2 + 3 = 0. \quad \dots \quad (III)$$

bestimmt, oder

$$x_1 = 0.74 \varepsilon,$$

$$x_2 = 2.33 \varepsilon;$$

in unserem Beispiel also $x_1 = 1''.2$, $x_2 = 3''.8$. Wie man sieht, stimmt das so gut wie es sich überhaupt bei dem immer doch sehr kargen Material erwarten lässt. Dasselbe gilt, obwohl etwas weniger deutlich, auch für die anderen von BESSEL angeführten Beispiele.

Bekanntlich hat später die Erfahrung immer gelehrt, dass dem exponentiellen Gesetze gegenüber die allerkleinsten sowie die sehr grossen Fehler auf Kosten der mittelgrossen Abweichungen zu zahlreich sind¹⁾. Es bedarf aber eines sehr grossen Beobachtungsmaterials, um die Schnittpunkte mit genügender Schärfe hervortreten zu lassen; das gilt insbesondere vom zweiten Schnittpunkt x_2 , wo die beiden Kurven sich unter einem sehr kleinen Winkel schneiden.

In der Tabelle II sind die Resultate aus 5 grösseren Beobachtungsreihen übersichtlich zusammengestellt.

Es bedeutet:

m : die Zahl der diskutierten Fehler;

ε : den mittleren Fehler;

x_1, x_2 : die Abszissen der theoretischen Schnittpunkte, wie sie aus der Gleichung $\psi_4(x) = 0$ hervorgehen;

x'_1, x'_2 : die Abszissen der beobachteten Schnittpunkte;

n : der Überschuss der sehr kleinen Fehler, der als passendes Mass für den Unterschied zwischen dem exponentiellen und dem empirischen Fehlergesetze gelten kann.

TABELLE II.

	m	ε	$\psi_4(x) = 0$		Beobachtung		n	Bem.
			x_1	x_2	x'_1	x'_2		
Cepheiden	4288	0.102	$\frac{m}{m}$ 0.076	$\frac{m}{m}$ 0.238	$\frac{m}{m}$ 0.070	$\frac{m}{m}$ 0.240	5.1 v. H.	1
Algolsterne	9955	0.132	0.098	0.308	0.076	0.260	3.7	1
langperiod. Veränderl.	14305	0.159	0.118	0.371	0.100	0.375	13	2
Mira Ceti	1670	0.48	0.35	1.12	0.35	1.10	4.4	3
Streichhölzchen	24359	$\frac{mm}{mm}$ 0.096	$\frac{mm}{mm}$ 0.071	$\frac{mm}{mm}$ 0.223	$\frac{mm}{mm}$ 0.070	$\frac{mm}{mm}$ 0.220	1.7	4

Bemerkungen.

1. Proc. Ac. Amst. 28, 142.
2. Proc. Ac. Amst. 33, 112; 34, 217, 654, 941, 1372; 35, 33, 472, 931, 1030, 1126, 1230; 36, 174, 399, 470, 772, 835; 37, 3, 206, 481; R Aquilae (noch nicht publiziert).

¹⁾ LEHMANN-FILHÉS nennt (Astr. Nachr. 2792 [1887]) nur den Überschuss der sehr grossen Fehler, und zwar insbesondere in bezug auf die Frage des Verwerfens der allergrößten Abweichungen.

3. *Astr. Nachr.* 220, 90, 91. Die „Fehler“ sind hier die Abweichungen der Beobachtungen von der mittleren Kurve 1895—1923.

4. Es wurden auf mein Ersuchen i.J. 1903 von dem Holländischen Augenarzt Dr. WERNDLY an gut 12000 kopflosen ungefärbten Streichhölzchen in einem sehr einfachen Mikrometer Breite und Dicke gemessen; der Mittelwert der beiden Messungen (etwa 2.3 mm) galt als eine Messung.

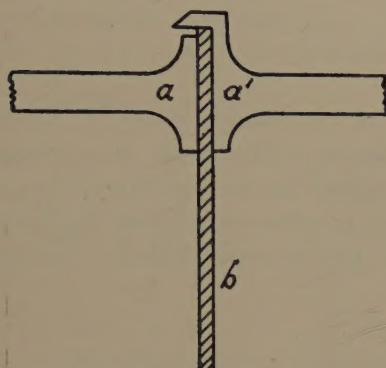
Das Mikrometer hat zwei Backen α , α' (s. die Fig.), welche das Holzstäbchen b über einen Abstand von 14 mm packen. Das Mikrometer liest 0.01 mm direkt ab. Auf das immer etwas zeitraubende Abschätzen der Tausendstel Millimeter wurde verzichtet, so dass sich, das ist der Vorteil der Methode, recht schnell ein grosses Material anhäuft.

Da die Messung an beiden Enden der Stäbchen vorgenommen wurde, liegen mehr als 24000 Zahlen zwischen 1.90 und 2.70 mm vor, und es kann die

Fehlerkurve in diesem Falle als sehr fest begründet gelten. Zu bemerken ist noch, dass die 12000 Streichhölzchen in meiner Gegenwart in 12 Sekunden durch die Hackmaschine der „Vereenigde Nederlandse Luciferfabrieken“ zu Eindhoven (Direktor Herr WIJERS) geliefert wurden (Nov. 1900). Das Material ist also viel homogener als wenn man die Streichhölzchen vielen beliebigen Schachteln entnommen hätte.

SCHOLS hat 1893 (*Versl. en Meded. Ak. v. Wet. Amst. bl. 194 [1893]*) die Bemerkung gemacht, dass die BESSELSche Theorie den Überschuss der sehr kleinen Fehler zu erklären nicht imstande ist. Dazu müsste β_4 offenbar positiv sein. SCHOLS findet aber, dass die Annahme einfacher plausibler Fehlergesetze für die Elementarfehler immer zu negativen Werten von β_4 führt, und glaubt deshalb, die Ursache des so deutlich ausgeprägten Unterschiedes zwischen der exponentiellen und der empirischen Fehlerkurve anderswo suchen zu müssen, und zwar in einer Ungleichartigkeit des Materials, welche nicht gestattet, das Mass der Genauigkeit oder aber den mittleren Fehler für die einzelnen, das Fehlerkollektiv zusammenstellenden Gruppen als eine konstante Grösse zu betrachten. *A priori* kommt dieser Hypothese m.E. gewiss grössere Bedeutung zu als der Forderung von LAPLACE und BESSEL, dass zur Bildung eines beobachteten Fehlers immer eine sehr grosse Zahl von Elementarfehlern mitwirken muss. Ein umfangreiches Fehlermaterial ist wohl niemals als vollständig einheitlich zu betrachten. Bei den Cepheiden, Algolsternen und langperiodischen Veränderlichen der Tabelle II zum Beispiel haben verschiedenartige Sterne das Material geliefert.

Für die Erklärung des abweichenden Verlaufes der empirischen Fehler-



kurve war schon von NEWCOMB (*Am. Journ. of Math.* 8, 343 [1886]) und LEHMANN-FILHÉS (*Astr. Nachr.* 2792 [1887]) eine Verschiedenheit des Präzisionsmasses herangezogen worden. Die Ausarbeitung der Theorie verdanken wir aber SCHOLS, und später auch OGRODNIKOFF (*Russian Astr. Journal* 5, 1 [1928]), dem die Arbeit von SCHOLS offenbar nicht bekannt war. SCHOLS beschränkt sich zu Fehlerquellen, welche dem exponentiellen Gesetze folgen und kommt so zu dem Fehlergesetze:

$$\Phi_S(x) = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 x^2} \{ 1 + \gamma_2 \psi_4(x) + \gamma_3 \psi_6(x) + \dots \} \dots \quad (IV)$$

Für einen konstanten mittleren Fehler verschwinden sämtliche Koeffizienten γ , und kommt also das einfache exponentielle Gesetz $\Phi(x)$ wieder heraus. Merkwürdigerweise äussert SCHOLS sich mit keinem Worte über die Tatsache, dass hier wieder die Polynome ψ auftreten, obwohl die beiden Entwicklungen gänzlich verschieden sind. BESSEL entwickelt die Funktion

$$\Phi(x) = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 x^2}$$

nach x , SCHOLS nach $y = \varepsilon^2 = \frac{1}{2h^2}$. Es stellt sich nun heraus, dass

$$2^m \frac{\partial^m \Phi}{\partial y^m} = \frac{\partial^{2m} \Phi}{\partial x^{2m}}.$$

Bei BESSEL nimmt das ψ_4 in der Reihe

$$1 + \beta_4 \psi_4(x) + \beta_6 \psi_6(x) + \dots$$

eigentlich die fünfte Stelle ein; die 4. Stelle würde ψ_3 enthalten, sie verschwindet aber, wie auch die zweite, durch die Annahme eines geraden Fehlergesetzes. Bei SCHOLS, wo gerade und ungerade Glieder vorkommen, steht ψ_4 an dritter Stelle; der Koeffizient γ_1 des zweiten Gliedes $\gamma_1 \psi_2(x)$ ist hier durch die Wahl des Nullpunktes für die verschiedenen y zum Verschwinden gebracht — wie übrigens bei BESSEL β_2 durch die Wahl von h . Und so trifft es sich dann, dass merkwürdigerweise in den beiden Entwicklungen der Verlauf des empirischen Fehlergesetzes hauptsächlich durch ψ_4 bestimmt wird, mit diesem Unterschiede dass γ_2 als Koeffizient eines Gliedes gerader Ordnung immer positiv ist.

Wenn es sich nun in der Praxis herausstellt, dass immer die sehr kleinen und die sehr grossen Fehler zu zahlreich sind — eine gut konstatierte Ausnahme auf diese Regel besteht meines Wissens nicht —, so wird man das so interpretieren müssen, dass der Einfluss der Zusammenwirkung vieler Quellen (LAPLACE-BESSEL) bei einem grossen Fehlermaterial offenbar meistens kleiner ist als der Einfluss einer variablen Präzision (SCHOLS). In dieser Beziehung ist es bemerkenswert, dass im letzten der in der Tabelle II angeführten Beispiele, wo das Material eine relativ sehr hohe Gleichartigkeit besitzt, die empirische Kurve der exponentiellen viel näher kommt als bei den weniger homogenen Sternstatistiken.

Man kann die Funktion $\varphi = h e^{-h^2 x^2}$, welche auch $g^{1/2} \cdot e^{-g x^2}$ ($g = h^2$) oder

$$\frac{e^{-\frac{x^2}{2\varepsilon^2}}}{\varepsilon\sqrt{2}} \left(h^2 = \frac{1}{2\varepsilon^2} \right) \text{ oder } \frac{e^{-\frac{x^2}{2y}}}{\sqrt{2y}} \left(\gamma = \varepsilon^2 = \frac{1}{2h^2} \right)$$

geschrieben werden kann, nach x , h , g , ε oder y differenzieren. Stets treten dabei lineare Funktionen der Polynomen ψ auf, sodass zwischen den partiellen Differentialquotienten einfache Beziehungen bestehen. Die merkwürdigsten sind wohl:

$$h \frac{\partial \varphi}{\partial h} - x \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \varphi, \dots \dots \dots \quad (V)$$

$$x^{m-1} \frac{\partial^{m+1} \varphi}{\partial x^{m+1}} + 2 h^{m+2} \frac{\partial^m \varphi}{\partial h^m} = 0 \quad \dots \dots \dots \quad (VI)$$

und

$$2^m \frac{\partial^m \varphi}{\partial y^m} = \frac{\partial^{2m} \varphi}{\partial x^{2m}} \quad \dots \dots \dots \quad (VII)$$

Die Gleichung (V) hat als allgemeine Lösung:

$$\varphi = h F(h x),$$

wo F eine willkürliche Funktion bedeutet; in unserem Fall ist

$$F(h x) = e^{-h^2 x^2}.$$

Wie oben schon bemerkt, ist die Gleichung (VII), namentlich für $m=1$, dafür verantwortlich, dass das Polynom ψ_4 sowohl bei BESSEL als bei SCHOLS in erster Linie den Unterschied zwischen den beiden Fehlerkurven, der empirischen und der exponentiellen, bestimmt.

Für $m=1$ wird sie

$$2 \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2}.$$

Die allgemeine Lösung dieser Gleichung ist:

$$\begin{aligned} \varphi = f(y) + 2 \frac{x^2}{2!} \frac{df}{dy} + 4 \frac{x^4}{4!} \frac{d^2f}{dy^2} + 8 \frac{x^6}{6!} \frac{d^3f}{dy^3} + \dots + \\ + \left\{ x F(y) + 2 \frac{x^3}{3!} \frac{dF}{dy} + 4 \frac{x^5}{5!} \frac{d^2F}{dy^2} + \dots \right\} \sqrt{2}, \end{aligned}$$

wo $f(y)$ und $F(y)$ willkürliche Funktionen sind.

Setzt man $F(y) = 0$ und $f(y) = (2y)^{-1/2}$, so wird

$$\varphi = (2y)^{-1/2} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{x^2}{y} + \frac{1}{2.4} \frac{x^4}{y^2} - \frac{1}{2.4.6} \frac{x^6}{y^3} + \dots \right) = \frac{e^{-\frac{x^2}{2y}}}{\sqrt{2y}}.$$

Physics. — *The Gravity Expedition of Hr. Ms. K XVIII.* By F. A. VENING MEINESZ.

(Communicated at the meeting of September 29, 1934).

The Minister of the Navy, His Exc. Mr. Dr. DECKERS, has kindly consented to organize a great new gravity expedition. After the numerous and extensive investigations which the Netherlands Navy has already made possible in this line, this great contribution to science may be doubly appreciated. At the request of the Netherlands Geodetic Commission the Minister has arranged to send Hr. Ms. K XVIII via Buenos Ayres, Cape-town and Fremantle (S. W. Australia) to the East Indies instead of via the normal route. The route is, moreover, chosen in such a way that a maximum of scientific results may be expected. This involves some further detours; taking them into account the voyage will take about eight months of which more than 130 days will be passed at sea. This may give an idea of the scientific material that will be obtained; as two or three dives a day are planned, some three hundred gravity stations will be observed. The ship will leave Holland on the 14th of November.

Besides the gravity research, measures are taken for taking soundings during the whole trip. For this purpose the Navy has put an "Atlas" sounding machine on board of the ship. In the Atlantic we may thus be able to get some important further contributions to the knowledge of the bottom topography besides the features that have been determined by the expedition of the "Meteor", but the most important results in this line may be expected in the Indian Ocean between Mauritius and Fremantle, where next to nothing is known about the submarine relief.

The main problems of this expedition concern the general shape and conditions of equilibrium of the Earth. Two questions have especially been considered. In the first place the question whether the Earth is symmetrical in a north-south direction. As only a few measurements of arc have been executed on the southern hemisphere and nearly no gravity determinations — 125 mostly old determinations against 4000 on the northern hemisphere — not much is known about this question. Of course a deviation would mean a deviation of equilibrium, which in itself is not probable, but the contrasts in the distribution of the oceans and the continents in both hemispheres make it possible that a difference exists. The new expedition will give many figures for the southern hemisphere and so numerous data will be obtained for this question.

In the second place knowledge will be got about another question of deviations of equilibrium in the general constitution of the Earth. During

previous expeditions, fields of positive anomalies have been found in the greatest part of the northern Atlantic and likewise in the middle and western parts of the Pacific. This result was unexpected because it involves extensive deviations of equilibrium and it is difficult to see what can be their cause. The writer feels inclined to attribute them to effects in the outer layers of the Earth, in the first place because this is theoretically the most probable as the Earth is more plastic in its lower layers, and in the second place because it seems to him that the distribution of the positive fields shows some connection to the crustal features, especially to the distribution of the oceans.

This view, however, is not shared by all geophysicists and geodesists. HEISKANEN and several others for instance, believe that it is due to a general flattening of the Earth in the plane of the equator and it must be conceded that the distribution of the two above fields in a more or less diametrical situation with regard to each other, allows an interpretation in this direction too, although we have to assume in this case several local deviations besides the effect of the flattening for getting the field that has been found. The cause for such a flattening would probably have to be looked for in the core of the Earth. It is obviously difficult to attribute it to effects in the outer layers.

The crossing of the Indian Ocean between Durban and Fremantle will give decisive information about this matter. In case the flattening hypothesis is true, we have to expect negative anomalies there because we are at about 90° longitude difference from the Atlantic and Pacific fields of anomalies. If those fields are on the contrary due to a systematic difference between oceans and continents, the Indian Ocean must be expected to show likewise positive anomalies. So this part of the trip may perhaps settle the question and this would be important for our views about the equilibrium conditions of the Earth.

Besides on these general problems, the expedition may shed light on several regional questions. The crossing from the Channel via Madeira towards the African coast may show whether the effects of the Alpine geosyncline continue in the Atlantic and, if so, in which direction the tectonic axis is continuing. The data will supplement the figures that have already been found in this area by the expedition in the summer of 1932.

Another problem is that of the numerous ridges in the Atlantic. As the route is chosen in such a way that it crosses a great many of them in a sense perpendicular to their axis, it may be hoped that more insight in the nature of these ridges will be obtained. Especial interest may be attached to the crossing of the Mid-Atlantic ridge between Brazil and West Africa because this area shows the strongest seismic activity of the whole Atlantic, the West Indies excepted, and also because we find two deeps beside this part of the ridge. Both features point towards tectonic activity in this area and it may be hoped that the gravity results will reveal something about its character. This and other results in the Atlantic may shed

light on a problem of great importance, the question whether the Earth's crust in the oceans reacts more or less in the same way on tectonic forces as in the continents.

A great part of the trip will take place in the "Gondwana Land" region. It may be hoped that some contribution to this great problem will be obtained. Also to the problem of oceanic islands; the expedition touches at several of them: Madeira, St. Vincent, Tristan d'Acunha and Mauritius and it will be interesting to observe the gravity field in the neighbourhood of these islands. Besides it will be possible, thanks to the kind cooperation of the "Bataafsche Petroleum Mij", to make also observations on the islands themselves and likewise in the neighbourhood of the other ports: Dakar, Pernambuco, Rio de Janeiro, Buenos Ayres, Capetown and Fremantle. The "Bataafsche Petroleum Mij" has consented to lend a Holweck-Lejay gravity apparatus to the expedition, with which it is possible to determine quickly — one or two hours at each station are sufficient — gravity at land stations. The writer wishes thankfully to acknowledge this important contribution to the scientific asset of the expedition.

Physics. — *Measurements on the thermal expansion of Jena thermometer glass 2954III.* By W. H. KEESEM and DOBIESLAW W. DOBORZYŃSKI. Abstract of Communications Nos. 234a and b from the KAMERLINGH ONNES Laboratory at Leiden.

(Communicated at the meeting of September 29, 1934).

In behalf of measurements to be made with a gas thermometer of Jena glass 2954III the thermal expansion of this kind of glass was investigated. The results of measurements down to -253° C. by the vertical comparator method as introduced by VAN AGT and KAMERLINGH ONNES can be summarized by means of the formula valid (by extrapolation) from $+100^{\circ}$ C. to -273° C.:

$$1 = 1_0 [1 + \{a\tau + b\tau^2 + c\tau^3 + d\tau^4 + e\tau^5\} \times 10^{-6}],$$

with

$$\begin{aligned} a &= 545.89, & d &= 27.99, \\ b &= 19.55, & e &= 5.24, \\ c &= 17.16, & \text{and } \tau &= t/100. \end{aligned}$$

Measurements were made by the interferometric method of FIZEAU-ABBE-PULFRICH on the thermal expansion of Jena glass 2954III down to the temperature of liquid helium. Measurements were made relative to fused quartz and absolute. The results are quite comparable with the results obtained by the comparator method. Small differences in the expansion

coefficient seem to exist between different samples either dependent on conditions as regards annealing or thickness of wall, or even independent from these.

From comparison of the results of both series of measurements it follows that the expansion coefficient of fused quartz seems to decrease to 0 in approaching absolute zero.

Astronomy. — Mittlere Lichtkurven von langperiodischen Veränderlichen.
XIX. R Camelopardalis. Von A. A. NIJLAND.

(Communicated at the meeting of September 29, 1934).

Instrumente S und R . Die Beobachtungen wurden alle auf R reduziert; die Reduktion $R-S$ beträgt im Mittel $-0^m.13$; sie ist aber diesmal keineswegs als konstant zu betrachten. Es zeigt sich, wie aus der Tabelle I ersichtlich, eine deutlich ausgesprochene Korrelation mit der Helligkeit.

TABELLE I. Die Reduktion $R-S$.

Grösse	n	$R-S$
8.33^m	17	-0.12^m
8.62	17	-0.15
9.01	17	-0.20
10.03	17	-0.14
10.64	17	-0.05
	85	

Von 9^m an nimmt $R-S$ stark ab; bei den Schätzungen heller als 9^m wurde als hauptsächlichster Vergleichstern der gelbe Stern a ($2^e.2$, 7 Schätzungen) verwendet, während die Farbe des Veränderlichen nahe beim Maximum etwa 3^e beträgt (s. unten die Tabelle III). Bei diesem geringen Farbenunterschiede wird hier selbstverständlich die Reduktion $R-S$ stark herabgedrückt. Obwohl die Veränderlichkeit des PURKINJE-Effektes theoretisch begründet ist (s. Fräulein Dr. J. C. THODEN VAN VELSEN, Het verschijnsel van Purkinje, S. 95) habe ich den Konstanten Wert $-0^m.13$ gebraucht; die paar etwaigen Fehler von höchstens $0^m.1$ sind ja für die jetzige Untersuchung bedeutungslos. Das Spektrum des Veränderlichen ist Se (HA 79, 173).

Gesamtzahl der Beobachtungen 730 (von 2416845 bis 2427519). Es wurden wieder, wie in allen früheren Mitteilungen, die in zwei Instrumenten angestellten Schätzungen nur einmal gezählt.

Karte: HAGEN, *Atlas Stell. var. Series III*; s. auch *Spec. Vat. XII*.

Die Tabelle II gibt eine Übersicht der benutzten Vergleichsterne. Stern *A* kommt in der PD vor ($7^m.85$ WG- oder $7^m.73$ im System der HP). Die Sterne *A* und *a* findet man HA 95 als $7^m.95$ Ko bzw. $8^m.52$ K angegeben. Stern *l* ist nicht bei HAGEN zu finden, auch nicht in den *Aggiunte*:

TABELLE II. Vergleichsterne.

	BD	HAGEN	St.	HA 29	HA 37	HA 74	Y phv	MITCHELL	H
<i>A</i>	$+ 85^{\circ}.234$	—	58.8	—	—	—	—	—	$7^m.95$
<i>a</i>	$+ 84.322$	1	52.5	$8^m.56$	$8^m.52$	$8^m.39$	$8^m.44$	—	8.58
<i>b</i>	$+ 84.327$	2	47.2	—	—	—	9.26	—	9.12
<i>c</i>	$+ 84.326$	4	45.3	9.01	8.94	9.17	9.44	—	9.31
<i>d</i>	$+ 84.324$	7	38.7	9.95	9.67	9.87	10.11	—	9.98
<i>e</i>	$+ 84.325$	10	30.1	Grenze	—	10.94	11.16	—	10.84
<i>f</i>		11	26.9	11.29	—	10.95	11.28	—	11.15
<i>g</i>		14	20.0	—	—	12.44	12.19	12.24	11.85
<i>h</i>		16	16.7	—	—	12.29	12.44	12.26	12.17
<i>j</i>		19	12.4	—	—	12.49	12.79	12.64	12.60
<i>k</i>		24	7.6	—	12.78	13.00	—	—	13.08
<i>l</i>		—	0.0	13.77	13.58	—	—	14.02	13.84

HA 37, 8 ist er mit *p* angedeutet. Die photometrischen Helligkeiten stimmen sehr schlecht untereinander; siehe z.B. die Sterne *c*, *d* und *l*. Augenscheinlich sind die photovisuellen Größen (8. Spalte) von Miss Mc WILLIAMS PARSONS (*Yerkes Publ. IV*, Pt. VII) bei weitem die zuverlässigsten. Die Helligkeiten von MITCHELL (9. Spalte) wurden den *Mem. Amer. Ac. XIV*, N°. IV entnommen.

Stern *e* wurde 5-mal (2417153, 7198, 7207, 7233, 2426811) entweder direkt oder mittels des Sterns *f* an die Grenze von *S* angeschlossen: für *f* folgt hieraus die Grösse $11^m.29$. Vom Stern *l* liegen zahlreiche, im Minimum des Veränderlichen angestellte, Anschlüsse an die Grenze von *R* vor, welche die Helligkeit $13^m.77$ ergeben.

Stern *e* (BD $+ 84^{\circ}.325$) ist der Veränderlichkeit verdächtig. Die Stufen-differenzen *de* und *ef* zeigen beide eine anormal starke Streuung: oft wurde *ef* = 1, 0, —1 geschätzt, dann wieder = 7, 8 oder sogar 9 Stufen. So auch *de* bald 4 oder 5, bald 10 bis 12 Stufen. Das wiederholte Koinzidieren der sehr kleinen Werte *ef* mit sehr grossen Differenzen *de* lässt auf eine Veränderlichkeit von *e* schliessen. Leider lässt sich bei dem sehr kargen Material nichts über den Charakter des Lichtwechsels aussagen. Ich habe wo möglich Stern *e* unberücksichtigt gelassen, übrigens aber die konstante Helligkeit *e* = $10^m.84$ verwertet.

A. A. NIJLAND: MITTLERE LICHTKURVEN VON LANGPERIODISCHEN VERÄNDERLICHEN. XIX. R CAMELOPARDALIS.

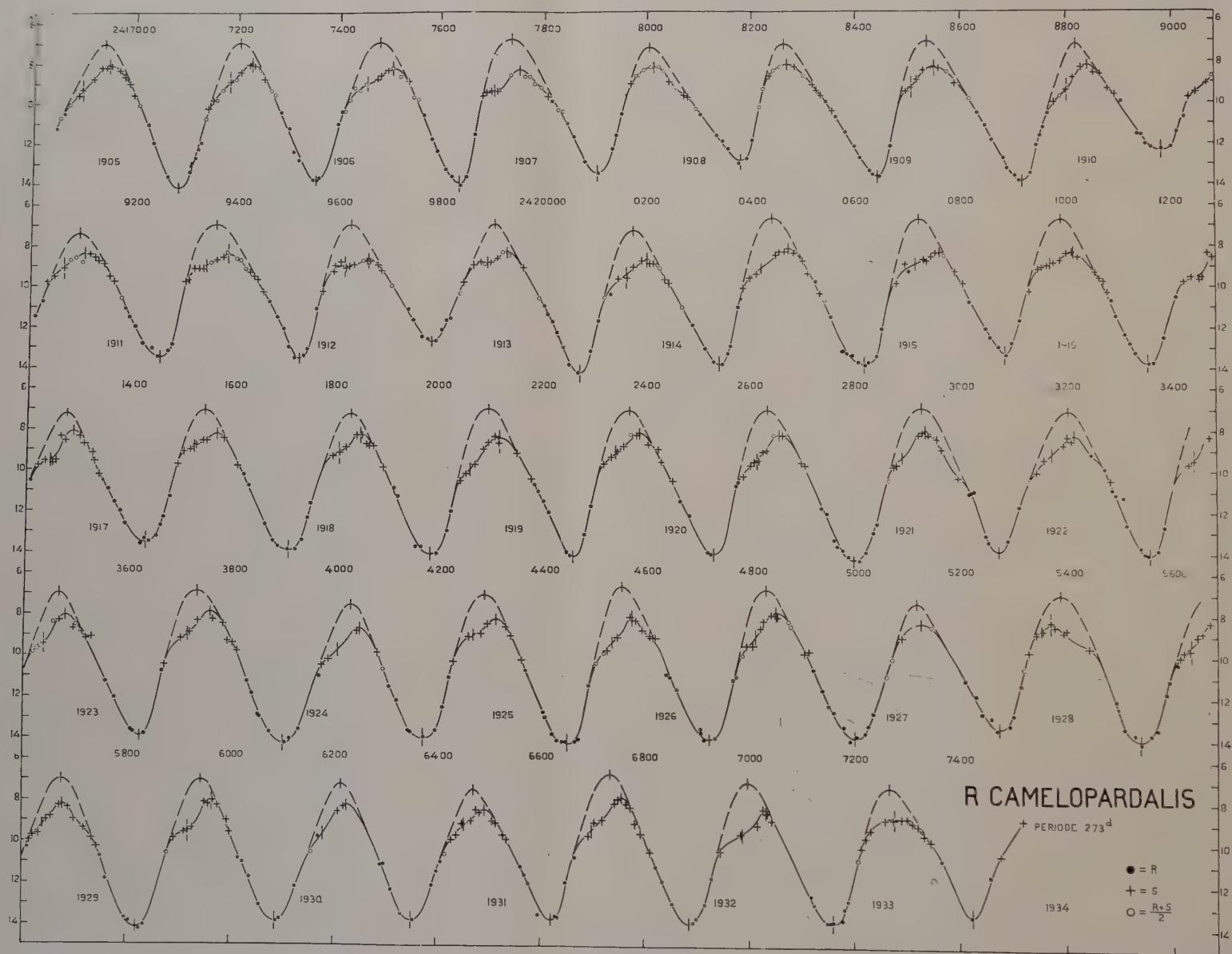


Fig. 1

Die Stufenskala bezieht sich auf die Helligkeit $11^m.0$; der Stufenwert ist $0^m.100$. Der Anschluss an die photometrischen Helligkeiten ist natürlich unbefriedigend.

Es liegen 88 Schätzungen der Farbe vor, welche für drei Viertel aus den Jahren 1905 bis 1913 stammen. Aus der Tabelle IIIa geht hervor, dass sich die Farbe oder aber meine Farbenauffassung im Laufe der Jahre 1905 bis

TABELLEN IIIa und IIIb. Farbenschätzungen.

Zeitraum	n	Farbe	Grösse	n	Farbe
2416968 — 2417475	20	$2^c.30$	$8^m.17$	13	3.47
7480 — 8032	20	1.90	8.30	12	3.13
8044 — 9101	20	2.55	8.47	13	2.77
9350 — 2421303	15	3.17	8.66 ⁵	12	2.38
2422646 — 7033	13	3.65	8.81	13	2.38
	88		9.19	13	2.23
			9.89	12	1.88
				88	

1932 merklich vertieft hat; dabei bedenke man, dass die erste Zahl wohl zu gross ist, da ich im Anfang regelmässig die Farbe etwas röter als später schätzte (s. DE KOCK, *Unters. über den Lichtw. von langp. veränd. Sternen*, S. 73). Die Tabelle IIIb zeigt, dass R *Camelopardalis* ausnahmsweise im grössten Licht den höchsten Grad der Röte erreicht. Das allgemeine Mittel der Farbe ist $2^c.61$.

Die Figur 1 enthält die Beobachtungen, alle auf R reduziert. Die Reihe der Abweichungen (Beobachtung minus Kurve) zeigt 206 Plus-, 247 Minuszeichen, 255 Nullwerte, 205 Zeichenfolgen, 248 Zeichenwechsel. Das Mittel der absoluten Werte der Abweichungen ist $0^m.088$. Es sind hier insgesamt nur 708 Beobachtungen verantwortet; der Rechner scheint eine Gruppe von 22 Schätzungen übersehen zu haben.

Ein Einfluss des Mondscheines auf die Helligkeitsschätzung ist nicht bemerkbar. Es verteilen sich auf 230 bei Mondschein angestellte Beobachtungen die Abweichungen wie folgt: 64 Plus-, 75 Minuszeichen, 91 Nullwerte.

Die Tabelle IV enthält die aus der Kurve abgelesenen Epochen der Minima m und der Maxima M , nebst einer Vergleichung mit den einfachen Elementen R :

$$2422259^d + 273^d E \text{ (für die Minima)}$$

und

$$2422391^d + 273^d E \text{ (für die Maxima)}.$$

TABELLE IV.

E	Minima					Maxima				
	B	v	R	B-R	B-F	B	v	R	B-R	B-F
- 20	—	—	—	—	—	6948	8.0	6931	+ 17	+ 9
- 19	7084	14.2	7072	+ 12	+ 4	7228	8.0	7204	+ 24	+ 16
- 18	7356	13.9	7345	+ 11	+ 4	7503	8.2	7477	+ 26	+ 19
- 17	7635	14.0	7618	+ 17	+ 11	7752	8.35	7750	+ 2	- 4
- 16	7905	13.5	7891	+ 14	+ 9	8013	8.2	8023	- 10	- 15
- 15	8180	12.85	8164	+ 16	+ 13	8269	8.1	8296	- 27	- 30
- 14	8445	13.6	8437	+ 8	+ 6	8552	8.3	8569	- 17	- 19
- 13	8718	13.9	8710	+ 8	+ 8	8840	8.2	8842	- 2	- 2
- 12	8981	12.3	8983	- 2	0	9106	8.3	9115	- 9	- 7
- 11	9253	13.5	9256	- 3	0	9384	8.4	9388	- 4	- 1
- 10	9524	13.5	9529	- 5	0	9660	8.6	9661	- 1	+ 4
- 9	9784	12.8	9802	- 18	- 12	9929	8.3	9934	- 5	+ 1
- 8	0072	14.3	0075	- 3	+ 4	0203	8.7	0207	- 4	+ 3
- 7	0342	13.8	0348	- 6	+ 2	0473	8.1	0480	- 7	+ 1
- 6	0619	13.85	0621	- 2	+ 6	0762	8.3	0753	+ 9	+ 17
- 5	0886	13.3	0894	- 8	0	1013	8.3	1026	- 13	- 5
- 4	1155	13.8	1167	- 12	- 4	1291	8.1	1299	- 8	0
- 3	1431	13.5	1440	- 9	- 2	1566	8.2	1572	- 6	+ 1
- 2	1712	13.9	1713	- 1	+ 5	1848	8.2	1845	+ 3	+ 9
- 1	1984	14.1	1986	- 2	+ 3	2116	8.4	2118	- 2	+ 3
0	2260	14.2	2259	+ 1	+ 4	2389	8.1	2391	- 2	+ 1
+ 1	2531	14.0	2532	- 1	+ 1	2656	8.2	2664	- 8	- 6
+ 2	2798	14.3	2805	- 7	- 7	2934	8.0	2937	- 3	- 3
+ 3	3072	13.9	3078	- 6	- 8	3213	8.2	3210	+ 3	+ 1
+ 4	3356	14.0	3351	+ 5	+ 2	3480	8.0	3483	- 3	- 6
+ 5	3622	13.9	3624	- 2	- 7	3757	7.9	3756	+ 1	- 4
+ 6	3898	14.3	3897	+ 1	- 5	4047	8.6	4029	+ 18	+ 12
+ 7	4173	14.0	4170	+ 3	- 4	4312	8.2	4302	+ 10	+ 3
+ 8	4451	14.3	4443	+ 8	0	4576	8.1	4575	+ 1	- 7
+ 9	4724	14.0	4716	+ 8	0	4850	7.9	4848	+ 2	- 6
+ 10	5001	13.9	4989	+ 12	+ 4	5126	8.4	5121	+ 5	- 3
+ 11	5275	13.5	5262	+ 13	+ 5	5371	8.3	5394	- 23	- 31
+ 12	5540	14.0	5535	+ 5	- 2	5675	8.2	5667	+ 8	+ 1
+ 13	5819	14.2	5808	+ 11	+ 5	5966	8.0	5940	+ 26	+ 20
+ 14	6088	13.85	6081	+ 7	+ 2	6224	8.2	6213	+ 11	+ 6
+ 15	6353	13.7	6354	- 1	- 4	6493	8.4	6486	+ 7	+ 4
+ 16	6620	13.7	6627	- 7	- 9	6757	7.8	6759	- 2	- 4
+ 17	6886	13.85	6900	- 14	- 14	7031	8.3	7032	- 1	- 1
+ 18	7159	13.8	7173	- 14	- 12	7275?	8.8	7305	[- 30]	[- 28]
+ 19	7424	13.5	7446	- 22	- 19	—	—	—	—	—
		13.78		± 5		8.23			± 5	

Die übrigbleibenden $B-R$ sind zu gross, und zeigen einen ausgesprochen systematischen Charakter; es wurde für Minima und Maxima zusammen auf graphischem Wege ein Sinusglied abgeleitet, und die definitiven Elemente F lauten dann:

$$\begin{aligned} \text{Minimum: } & 2422259^d \\ \text{Maximum: } & 2422391 \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \} \\ \} \end{array} \right. + 273^d E + 8^d \sin 12^\circ (E - 2).$$

Sehr befriedigend kann man allerdings diese Elemente nicht nennen, denn es bleibt sowohl bei den Minima wie bei den Maxima ein bedeutender Überschuss von Zeichenfolgen in den Spalten $B-F$ bestehen, und die Quadratsummen der Abweichungen werden für beide Hauptphasen zusammen durch die Hinzuziehung des periodischen Gliedes schliesslich nur von 8739 auf 6337 herabgedrückt. Nach der G und L (I, 386) werden die älteren Maxima (1868—1912) gut durch die Formel

$$2403958^d + 269^d.9 E' + 40^d \sin (4^\circ.7 E' + 200^\circ)$$

oder ($E' = E + 68$)

$$2422311^d + 269^d.9 E + 40^d \sin (4^\circ.7 E + 160^\circ)$$

dargestellt. Für $E=0$ findet man die Hauptepoche 2422325 und die Periode 266 $^d.5$, während meine Beobachtungen 2422388 bzw. 273 d ergeben. Auch bei R *Camelopardalis* bekommt man wieder die Überzeugung, dass wir vorläufig noch gar nicht imstande sind, annähernd richtige Elemente für den Lichtwechsel zu bestimmen. PRAGER's Katalog für 1934 gibt den Periodenwert 265 $^d.5$, und das aus sämtlichen von mir seit d.J. 1905 in den *Astr. Nachr.* mitgeteilten Epochen der Minima und Maxima abgeleitete allgemeine Mittel ist 272 d .

Die extremen Werte des Lichtwechsels sind:

$$\begin{aligned} \text{Minimum: } & v = 13^m.78 \pm 0^m.062 \\ \text{Maximum: } & v = 8.23 \pm 0.033 \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \} \\ \} \end{array} \right. \text{ (m. F.).}$$

Die Amplitude beträgt somit 5 $m.55$. Für den grossen mittleren Fehler bei den Minima sind hauptsächlich drei helle, stark vom Mittelwert abweichende Minima verantwortlich: 2418180 ($v = 12^m.85$), 8981 ($v = 12^m.3$) und 9784 ($v = 12^m.8$).

Auch bei R *Camelopardalis* unterliegt wieder (s. Fig. 1) fast jede Aufhellung einer mehr oder weniger deutlich ausgeprägten Verzögerung, welche mitunter (2417700, 9590, 9906) den Charakter eines Stillstandes annimmt. Nur bei 4 Maxima (8013, 8269, 5126, 7275) verläuft die Kurve nahezu glatt, so dass sich hier kein Wendepunkt angeben lässt. Andrersseits treten ein paar Mal (am deutlichsten bei den Maxima 2422934, 5371 und 5675) leichte Verzögerungen im Abstieg auf. Letztere sind bei der Bildung der mittleren Kurve, welche übrigens nach dem bekannten Verfahren (Proc. 34, 223) vorgenommen wurde, unberücksichtigt geblieben, so dass die kleinen Unregelmässigkeiten die Glätte des Abstiegs in der mittleren Kurve möglicherweise etwas beeinträchtigt haben. Die Tabelle VA

TABELLE V.

E	A Wendepunkte					B Ungestörte Maxima				
	B	v	R	B-R	B-F	B	v	R	B-R	B-F
- 20	241 6895	9.4	6889	+ 6	- 1	241 6939	7.0	6913	+ 26	+ 19
- 19	7186	8.9	7162	+ 24	+ 17	7204	7.0	7186	+ 18	+ 11
- 18	7454	9.1	7435	+ 19	+ 13	7478	7.0	7459	+ 19	+ 13
- 17	7703	9.4	7708	- 5	- 10	7736	6.9	7732	+ 4	- 1
- 16	-	-	-	-	-	8005	7.3	8005	0	- 4
- 15	-	-	-	-	-	8263	7.2	8278	- 15	- 17
- 14	8508	9.3	8527	- 19	- 20	8538	7.0	8551	- 13	- 14
- 13	8803	9.4	8800	+ 3	+ 4	8819	7.2	8824	- 5	- 4
- 12	9066	9.1	9073	- 7	- 4	9095	7.4	9097	- 2	+ 1
- 11	9341	8.9	9346	- 5	- 1	9360	7.0	9370	- 10	- 6
- 10	9615	9.0	9619	- 4	+ 2	9626	7.0	9643	- 17	- 11
- 9	9892	8.85	9892	0	+ 7	9905	7.0	9916	- 11	- 4
- 8	242 0163	9.4	0165	- 2	+ 6	242 0175	7.3	0189	- 14	- 6
- 7	0422	9.1	0438	- 16	- 7	0441	6.7	0462	- 21	- 12
- 6	0715	8.9	0711	+ 4	+ 13	0722	6.8	0735	- 13	- 4
- 5	0970	8.9	0984	- 14	- 5	0991	6.8	1008	- 17	- 8
- 4	1246	9.5	1257	- 11	- 2	1278	7.2	1281	- 3	+ 6
- 3	1522	8.85	1530	- 8	0	1542	7.1	1554	- 12	- 4
- 2	1805	9.1	1803	+ 2	+ 9	1828	7.2	1827	+ 1	+ 8
- 1	2060	9.95	2076	- 16	- 10	2095	7.0	2100	- 5	+ 1
0	2343	9.2	2349	- 6	- 2	2370	7.1	2373	- 3	+ 1
+ 1	2614	9.5	2622	- 8	- 5	2633	7.05	2646	- 13	- 10
+ 2	2890	9.3	2895	- 5	- 4	2927	6.9	2919	+ 8	+ 9
+ 3	3174	9.2	3168	+ 6	+ 5	3203	7.1	3192	+ 11	+ 10
+ 4	3440	9.5	3441	- 1	- 3	3468	7.0	3465	+ 3	+ 1
+ 5	3714	9.0	3714	0	- 4	3731	6.9	3738	- 7	- 11
+ 6	4005	9.7	3987	+ 18	+ 13	4029	7.5	4011	+ 18	+ 13
+ 7	4269	9.0	4260	+ 9	+ 3	4290	7.0	4284	+ 6	0
+ 8	4534	9.3	4533	+ 1	- 6	4556	6.7	4557	- 1	- 8
+ 9	4811	9.1	4806	+ 5	- 2	4830	6.8	4830	0	- 7
+ 10	-	-	-	-	-	5118	7.45	5103	+ 15	+ 8
+ 11	5354	8.7	5352	+ 2	- 5	5389	7.0	5376	+ 13	+ 6
+ 12	5633	9.4	5625	+ 8	+ 2	5675	7.0	5649	+ 26	+ 20
+ 13	5918	9.5	5898	+ 20	+ 15	5943	7.0	5922	+ 21	+ 16
+ 14	6180	9.6	6171	+ 9	+ 5	6214	7.2	6195	+ 19	+ 15
+ 15	6452	9.2	6444	+ 8	+ 6	6470	7.5	6468	+ 2	0
+ 16	6699	9.35	6717	- 18	- 19	6734	6.7	6741	- 7	- 8
+ 17	6989	9.5	6990	- 1	0	6996	7.1	7014	- 18	- 17
+ 18	-	-	-	-	-	7265	7.3	7287	- 22	- 19
		9.23		± 6		7.06			± 8	

gibt die Epochen der abgelesenen Wendepunkte, nebst der Vergleichung mit den Elementen R :

$$2422349^d + 273^d E$$

und den Elementen F :

$$2422348^d + 273^d E + 8^d \sin 12^\circ (E - 2).$$

Die Helligkeit in dieser Phase des Lichtwechsels ist $9^m.23 \pm 0^m.048$ (m.F.). Die drei Teilkurven schliessen sich, wie aus der Fig. 2 ersichtlich, genau aneinander an, und liefern zusammen die mittlere Kurve B (Tabelle VI).

TABELLE VI. Die Lichtkurve.

Phase	v	Phase	v	Phase	v	Phase	v
-70^d	10.84^m	0^d	13.78^m	$+70^d$	9.64^m	$+140^d$	8.31^m
-60	11.36	$+10$	13.65	$+80$	9.41	$+150$	8.56
-50	11.90	$+20$	13.27	$+90$	9.21	$+160$	8.90
-40	12.44	$+30$	12.42	$+100$	8.99	$+170$	9.32
-30	12.95	$+40$	11.52	$+110$	8.68	$+180$	9.72
-20	13.39	$+50$	10.64	$+120$	8.38	$+190$	10.20
-10	13.65	$+60$	10.02	$+130$	8.23	$+200$	10.72

Es wurde jetzt wieder in der üblichen Weise die Kurve von der Störung befreit, und ich hielt es für angemessen, auch in den 4 Fällen, wo kein Wendepunkt angegeben werden konnte, die Kurve zu einem ungestörten Maximum weiterzuziehen, nach Massgabe der etwa in halber Höhe im Auf- und im Abstieg je festgestellten Neigung. Diese ungestörten Maxima wurden (Tabelle VB) mit den Elementen R :

$$2422373^d + 273^d E$$

und den Elementen F :

$$2422372^d + 273^d E + 8^d \sin 12^\circ (E - 2)$$

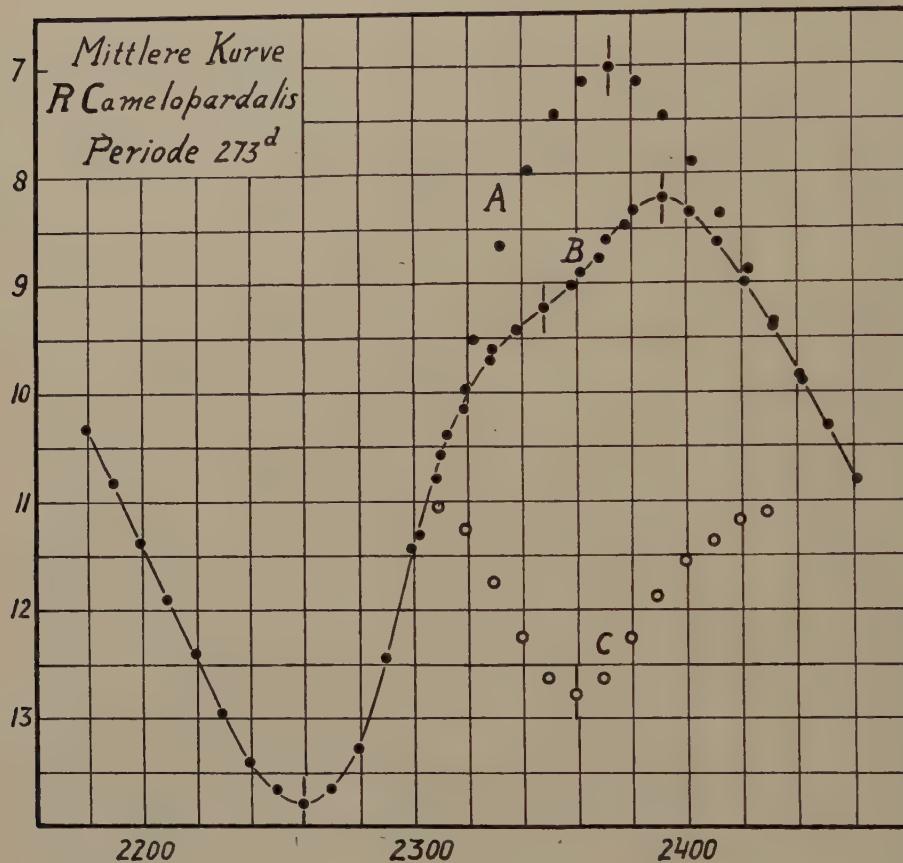
verglichen.

Die maximale Helligkeit wird jetzt: $v = 7^m.06 \pm 0^m.033$ (m.F.).

Die Teilkurve A der ungestörten Maxima (Fig. 2) schliesst sich derjenigen der Minima sehr gut an. Für die Schiefe der ungestörten Kurve findet man

$$\frac{M-m}{P} = 0^m.414.$$

Schliesslich wurde die Differenzkurve $A-B$ gebildet, welche für den grösseren Teil fast symmetrisch verläuft. Das Minimum, zu $1^m.77$, fällt auf 2422359, also 13 Tage vor dem ungestörten Maximum; der Veränderliche



erleidet beim Aufstieg eine Verfinsterung, welche ihn von 80.4 % seines Lichtes beraubt.

Utrecht, Sept. 1934.

Chemistry. — The Exact Measurement of the Specific Heats of Metals at High Temperatures: XVII. Calorimetrical Retardation-phenomena in the Case of Cerium and Chromium. By F. M. JAEGER and E. ROSENBOHM.

(Communicated at the meeting of September 29, 1934).

§ 1. In a number of papers from this laboratory¹⁾ it has recently been demonstrated that no definite values of the mean specific heats \bar{c}_p at a certain temperature could be determined in some cases of metals manifesting the phenomenon of allotropism, because more or less strong retardation-phenomena of their heat-development presented themselves and, moreover, it proved to be impossible to obtain the said metals at each temperature in an unambiguously defined internal condition. Such experiences were more particularly met within the case of *beryllium* and of *zirconium*; it makes the impression that in such cases we have to deal, to a certain degree, with so-called "one-phasetransitions" and with the presence of "intermediate phases", in the sense attributed to these expressions by DEHLINGER²⁾ and other modern investigators. These allotropic changes are in striking contrast to such as studied by us, for instance in the case of tetramorphous *ruthenium*³⁾, etc., where sharp and rapid transitions occur, not accompanied by any appreciable retardations.

Two new examples of transitions of the first kind were recently discovered in the case of the metals *cerium* and *chromium*; some of the results obtained by studying these metals are published in the following paper.

§ 2. *Cerium.* A pure sample of the massive metal obtained from MERCK, which besides some oxide only contained some traces of iron, was enclosed within an evacuated platinum crucible, of the usual type: the weight of *cerium* being 13.6814 g., that of the crucible 28.6595 g. According to MUTHMANN and WEISS⁴⁾, the metal melts at 623° C., according to HIRSCH⁵⁾ at 635° C.

¹⁾ F. M. JAEGER and E. ROSENBOHM, Proceed. R. Acad. Sc. Amsterdam, **37**, (1934), 67; see also the literature there indicated; Recueil d. Trav. d. Chim. d. Pays-Bas, **53**, (1934), 451, 917.

²⁾ U. DEHLINGER, Metallwirtschaft, **12**, (1933), 48, 207, and the literature referred to in Rec. **53**, (1934), 930.

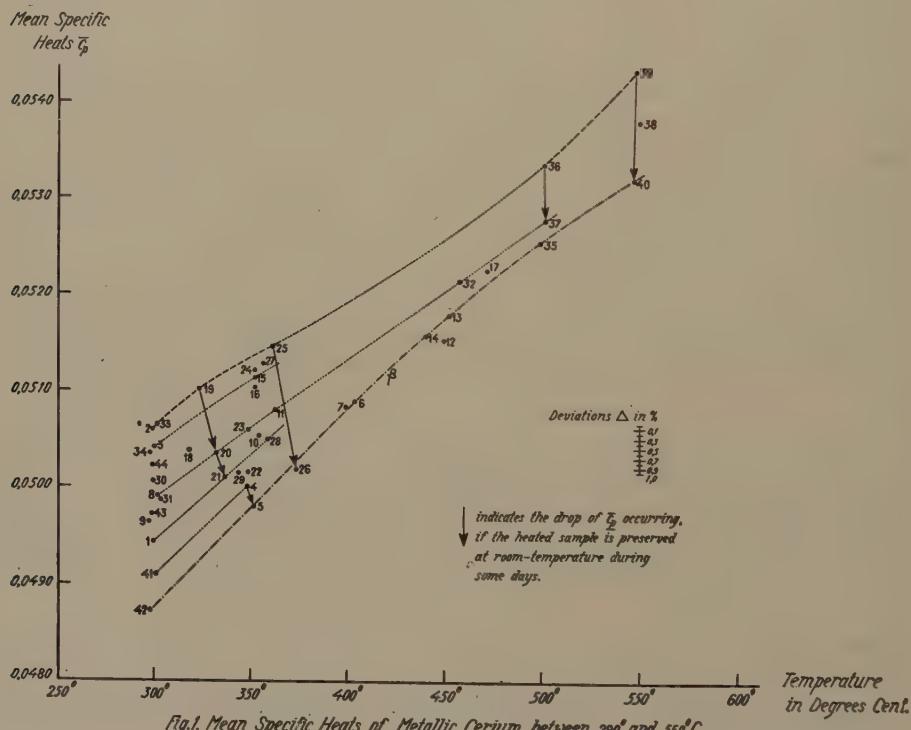
³⁾ F. M. JAEGER and E. ROSENBOHM, Rec. d. Trav. d. Chim. d. Pays-Bas, **51**, (1932), 32—36.

⁴⁾ W. MUTHMANN and L. WEISS, Ann. der Chem., **331**, (1904), 1.

⁵⁾ A. HIRSCH, Trans. Amer. Electr. chem. Soc., **20**, (1911), 57; J. Ind. Eng. Chem., **3**, (1911), 880; **4**, (1912), 65.

From the data available in the literature it follows that the limiting value of $3 R$ calories for the atomic heat is already considerably surpassed at rather low temperatures. According to an X-ray analysis by HULL¹), the metal is *dimorphous*: a hexagonal, close-packed modification, with: $a_0 = 3.65$ A.U.; $c_0 = 5.91$ A.U. being present at room temperature, besides a cubic, face-centred one, with: $a_0 = 5.12$ A.U. and a specific gravity of: 6.897; the observed value of d_{40} at 25° C. was: 6.92. SCHUMACHER and LUCAS²) only observed the cubic modification.

The measurements of c_p were made with the usual precautions, the working condition of the calorimeter and the right indication of the thermocouples being controlled by means of alternately inserted determinations of the mean specific heats of pure, stabilized *platinum* in *vacuo*. Already in the very beginning of the measurements it became clear that the values of \bar{c}_p were, even at temperatures so low as 300° C., by no means constant and not reproducible. The results obtained in a large number of experiments between 296° and 551° C. are collected in the following table and graphically reproduced in Fig. 1.



The time τ , elapsing between the moment of dropping the crucible into the calorimeter and that necessary for reaching the maximum temperature

1) A. W. HULL, Phys. Rev., 18, (1921), 88—90.

2) E. E. SCHUMACHER and F. F. LUCAS, J. Amer. Chem. Soc., 46, (1924), 1167.

TABLE I.

Measurements of the Mean Specific Heats \bar{c}_p of Cerium at Different Temperatures between 300° and 550° C.				
Number of the Experiment:	Temperature t of Observ.:	Final temperature t' of the Calorimeter:	\bar{c}_p observed:	Remarks:
1	297.29	20.44	0.04948	Time $\tau = 4$ Min.
2	299.05	20.75	0.05061	id.
3	297.18	21.12	0.05045	id.
4	346.43	20.98	0.05006	id.
5	350.94	21.23	0.04984	Here the time τ suddenly changes to 9—10 minutes and remains so in all further experiments
6	403.05	20.76	0.05090	id.
7	399.89	21.30	0.05087	id.
8	301.54	20.77	0.04992	id.
9	293.72	20.56	0.04968	id.
10	353.35	20.94	0.05057	id.
11	361.00	21.42	0.05081	id.
12	448.54	21.49	0.05155	id.
13	451.02	21.04	0.05179	id.
14	440.20	21.07	0.05159	id.
15	350.93	21.55	0.05117	id.
16	350.74	21.55	0.05107	In the subsequent heatings a surpassing of the temperature t is carefully avoided in all further experiments
17	473.00	21.16	0.05228	id.
18	317.89	21.35	0.05035	id.
19	323.29	21.63	0.05105	id.
20	329.70	20.99	0.05042	(After a pause of 3 days at 15° C.) id.
21	335.30	21.42	0.05018	id.
22	345.74	21.53	0.05019	id.
23	346.66	21.02	0.05062	Rapidly heated to 375°—380° C. then cooled to t' in 1/2 hour
24	351.09	21.52	0.05123	id.
25	361.09	21.85	0.05149	(After a pause of 3 days at 15° C.) id.
26	371.91	21.30	0.05022	id.
27	353.74	20.85	0.05128	Heated to 370° C., then rapidly cooled to t' C.

TABLE I (Continued)

Measurements of the Mean Specific Heats \bar{c}_p of Cerium at Different Temperatures between 300° and 550° C.				
Number of the Experiment:	Temperature t of Observ.:	Final temperature t' of the Calorimeter:	\bar{c}_p observed:	Remarks
28	357.58	21.21	0.05053 (After a pause of 3 days at 15° C.)	(Not heated above t°)
29	342.11	21.12	0.05019	—
30	296.87	21.20	0.05009	—
31	302.47	21.31	0.04990	Very slowly heated and kept at t° for $1/2$ hour
32	457.22	21.16	0.05217 (After a pause of 3 days at 15° C.)	—
33	301.06	21.48	0.05063	Rapidly heated to t° and kept at t° for 4 hours
34	296.76	21.37	0.05043	Very slowly heated to t° and kept at t° for $1/2$ hour
35	499.71	21.62	0.05252	—
36	500.61	21.70	0.05334 (After a pause of 3 days at 15° C.)	—
37	501.49	21.26	0.05277	—
38	550.56	21.82	0.05373	—
39	551.01	21.78	0.05422 (Pause of 2 days at 15° C.)	—
40	547.16	21.80	0.05311	—
41	297.11	21.44	0.04914	Heated to 550° C. for 6 hours on previous day; then slowly cooled to 15° C.
42	293.64	21.29	0.04877	Kept at 15° C. for a day
43	296.92	21.56	0.04972	—
44	295.96	21.72	0.05027	—

The accuracy of these measurements is 0.2—0.3%.

of the latter, originally was 4 minutes; but after heating the sample to 351° C. it suddenly increased to 9—10 minutes, and this value of τ was preserved in all later experiments, even at temperatures below 350° C. In general, the values of \bar{c}_p at the same temperature t show a tendency to increase, if the metal is previously heated at higher temperatures, and the more so, as the experiment is more frequently repeated. Thus, for instance, in experiment 22, \bar{c}_p at 345°.7 C. is: 0.05019; after rapidly being heated to 375°, this value increases to 0.05062 at 346°.7 C. (N^o. 23) and, when this experiment is repeated twice, \bar{c}_p becomes: 0.05123 at 351° and 0.05149 at

361° C. (N°. 24 and 25). If, however, the sample was then preserved at room temperature during three days, \bar{c}_p proved to have dropped to 0.05022 at 371°.9 C. (N°. 26). In the same way: $\bar{c}_p = 0.05035$ at 318° C. is augmented to: 0.05105 at 323°.3 C. by heating; but after a pause of 3 days at room temperature, the value of \bar{c}_p proves to have diminished to: 0.05042 at 329°.7 C. and to: 0.05018 at 335°.3 C. (N°. 18, 19 and 20).

In Fig. 1 several instances of this kind are indicated by an arrow: preserving the samples at 15° C. for 2 and, — as actually was the case in all subsequent measurements, — even for only 1 day, causes the value of \bar{c}_p to decrease.

The following general conclusions may evidently be drawn from these results:

1. At ordinary temperatures cerium represents a complex system of (two) different states¹⁾. Its internal condition is changed by variations of the temperature, these changes — as measured by the variation of the specific heats — evidently only partially going back, if the original temperature is re-established.
2. The values of \bar{c}_p determined between about 290° and 400° C. and between 450° and 550° C. are, therefore, neither constant nor completely reproducible at a certain temperature; they are strongly dependent on the preliminary thermal treatment of the metal and its subsequent cooling.
3. In general, preliminary and often repeated heatings at higher temperatures above 360° C. cause the values of \bar{c}_p to increase, the effect being the greater, as these heatings are repeated more frequently.
4. Preserving the heated samples at room temperature for 1, 2, 3, or more days causes the acquired higher values of \bar{c}_p to diminish, the metal obviously slowly going back to its original, stabler condition.
5. It is possible that between 360° and 370° C. a real transition temperature exists, although the β -form in that case, — be it as a "metastable" phase, — then would seem to be also partially preserved at temperatures beneath that transition temperature. This conclusion is in agreement with the results of the X-ray examination of the metal at ordinary temperatures.

Tentatives will, therefore, be made for ascertaining the existence of such an inversion temperature by direct thermal analysis; the results will be communicated in a later paper.

§ 3. *Chromium.* Exactly as in the case of cerium, the complex character of metallic chromium (mpt: > 1700° C.) seems to be highly

¹⁾ In this connection attention may be drawn to a recent investigation on the magnetic properties of cerium, lanthanum and neodymium by F. TROMBE (Compt. rend. Paris, 198, (1934), 1592). In the case of cerium a typical hysteresis-effect was discovered by this author between — 172° C. and — 86° C.; the metal evidently exists in two different states and their mutual transitions occur at different temperatures on cooling and on heating, the change not being accompanied by a distinct heat-effect. This fact probably gives an explanation of the complex character of the metal also at ordinary temperatures, as revealed by the calorimetical behaviour described here.

probable, although the data available are still somewhat confusing. According to the *X*-ray measurements of chromium by different authors¹⁾, it seems that two modifications may simultaneously occur in the metal. The most predominant form is cubic, with a body-centred cell and $a_0 = 2.875 - 2.895$ A.U.; $d = 7.07 - 7.23$. Besides this modification, according to BRADLEY and OLLARD, a hexagonal, closest-packed form, with $a_0 = 2.714$ A.U., $c_0 = 4.41$ A.U. and $a : c = 1 : 1.625$ seems to exist in some preparations. We had at our disposal a sample of a very pure, electrolytically deposited chromium, which subsequently was molten and solidified in a vacuum by the firm of *Heraeus*: 10.0309 g. of this metal were enclosed within an evacuated platinum crucible (30.7007 g.) of the usual construction, and the calorimetical measurements were made with all necessary precautions.

Already at the very start of the experiments the very appreciable duration of the time τ necessary for attaining the maximum temperature (30—56 minutes) immediately seemed to indicate, that also in this case something quite abnormal in the behaviour of the metal must be present: this supposition, moreover, was corroborated by the observation that, even after several hours since the introduction of the heated crucible into the calorimeter, the cooling-modulus of the latter still proved to decrease, instead of attaining a constant value. The latter circumstance compelled us to calculate the total quantity of the heat developed, by also taking into account the values of k after three hours. Only in this way it proved possible to determine the truly total and really constant amount of heat delivered by the metal at each temperature, notwithstanding the curious fact, that each time the way of heat development by the metal, as deduced from the fully determined time-temperature-curves of the calorimeter, proved to vary, according to the special thermal treatment to which the sample had preliminarily been subjected. The latter fact may best be illustrated by means of Figure 2, in which some of those curves are represented for experiments at 400°, 1000° and 1066° respectively. From this figure it is seen that, for instance at 400° C., the original curves, (e.g. I and II) at 400° C., after the sample has been preserved for one or more days at 15° C., are changed into the flatter curve III, which shows a *more distant* temperature-maximum; if, however, this sample subsequently is heated once more at 400°, the calorimeter-curve returns to an appreciably steeper slope (IV at 400° C.) with the temperature-maximum *nearer* to the moment τ_0 of the introduction of the crucible into the calorimeter.

Thus, for instance in experiments N°. 23 and 24, the sample was originally heated to 500°, then preserved for 3 days and heated to

¹⁾ A. J. BRADLEY and E. A. OLLARD, *Nature* **117**, 122 (1926); cf. also: A. W. HULL and W. P. DAVEY, *Phys. Rev.*, **14**, 540 (1919); **17**, 571 (1921); W. C. PHEBUS and F. C. BLAKE, *ibid.*, **25**, 107 (1925); R. A. PATTERSON, *ibid.*, **25**, 581 (1925); **26**, 56, (1925); F. SILLERS, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **52**, 301, (1927); E. A. OLLARD and F. SILLERS, *ibid.*; *Strukturbericht Z. f. Kryst.* (1931), 755.

1000° C. : $\tau = 39$ minutes; then the experiment was repeated after 1 day and once more heating to 1000°. Now τ was only 30 minutes. In the same way, in the experiments 25 and 26, the metal was originally kept at 1060° during 6 hours; then τ proved to be 35 minutes and, on repeating the measurement after 1 day, after heating once more to 1065° C. τ had decreased to 29 minutes. In the experiments 7 and 8 the sample was heated to 671°, then preserved for 3 days, τ being found = 42 minutes, while after 1 day and a renewed heating to 670°, τ proved to have decreased to 30 minutes; etc.

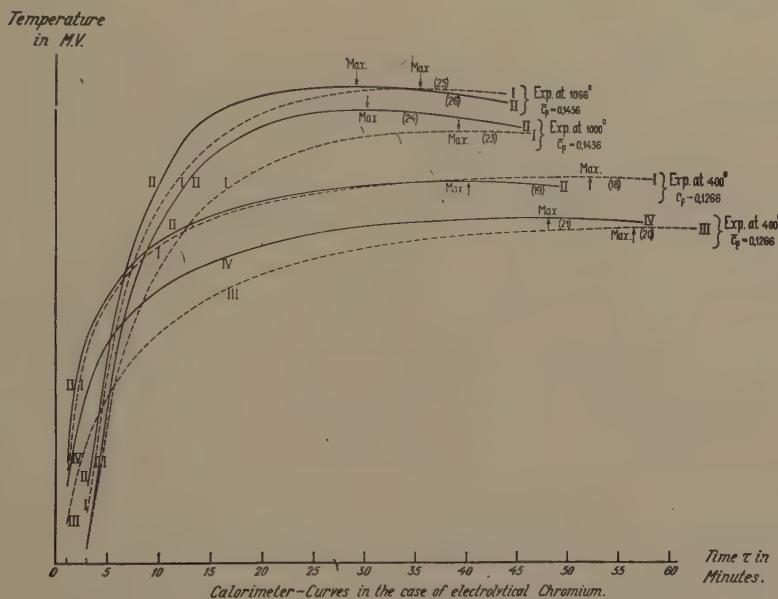


Fig. 2. The Gradual Recurrence of Heated Chromium after preserving for Some Days and Subsequent Heating, as shown by the Heating-Curves of the Calorimeter.

§ 4. These facts clearly prove that the internal state of the metal, on preserving the preliminarily heated sample for some days, is slowly changing and going back to another complex state. As, however, the surfaces enclosed by the curves and the zero-curve prove in all cases to be practically the same at each temperature, the value of \bar{c}_p finally obtained at each temperature remains constant; so that evidently no noticeable heat-effect can accompany the inner changes mentioned. The effect observed, therefore, apparently seems merely to consist in a strongly retarded heat-development by the sample, — the same quantity of heat developed appearing to be distributed over a much longer interval of time. This is exactly the same phenomenon as was previously described by us in the case of *beryllium*¹), where we found, that no appreciable change of the thermal

¹⁾ F. M. JAEGER and E. ROSENBOHM, Proceed. R. Acad. Sciences Amsterdam, **35**, 1055, (1932); **37**, 67, (1934); Rec. d. Trav. d. Chim. d. Pays-Bas, **53**, 451, (1934).

conductivity of the metal was the cause of this retarded heat-development, — a retardation which, however, caused the cooling-modulus still to decrease after many hours since the introduction of the crucible into the calorimeter. The difference between the two cases is, however, that in the case of beryllium beneath 450° C., no reproducible values of \bar{c}_p could be found on repeated heating, while in the case of chromium this certainly is possible. The phenomenon of this retarded heat-development must, therefore, be intimately connected with and characteristic of the simultaneous presence in the metal of the two "components" or "states", whatsoever their true nature eventually may prove to be.

§ 5. The results of the measurements of \bar{c}_p of chromium in these circumstances are collected in the following table II. With the exception of the value of \bar{c}_p at 400° C., — which seems to correspond to another branch of the \bar{c}_p - t -curve, — the values of \bar{c}_p between 500° and 1066° C. are situated either on a straight line or on a curve, slightly concave with respect to the t -axis.

It is, of course, possible from these data to calculate a formula for \bar{c}_p in its dependency on t ; but we prefer to postpone this to a later occasion, with respect to the fact that, by means of some technical improvements of the calorimeter, we hope to be able to determine the values of \bar{c}_p with still greater accuracy and at temperatures of 300° and even of 200° C., — so as to make sure, whether perhaps there is a change of direction of the \bar{c}_p - t -curve beneath 400° C. or there is not. From the preliminary calculations it has already become clear, that at 500° C. the value of the atomic heat C_p is considerably greater than $3R$ calories.

Finally in connection with the phenomena described in this paper, attention may be drawn to the results recently obtained by BRIDGMAN¹⁾ in the case of chromium, with respect to the measurement of its compressibility \varkappa at -40° , 30° and 75° C.

The curve for \varkappa in function of the pressure, as well as that for the electric resistance in its dependency on the temperature, prove to have a very complicated shape and clearly corroborate our conclusion that chromium — even at temperatures so low as 0° C. — must correspond to a "complex" system, although no hysteresis was observed with respect to either the one or the other property mentioned. BRIDGMAN²⁾ also hints at the possibility of allotropic changes occurring and their being suppressed by admixed impurities, so that former investigators did not observe the curious phenomena described. It seems that the most obvious internal changes of the metal occur in the temperature-interval between -40° and $+10^{\circ}$ C. However, from the present measurements it is impossible to draw any certain conclusions as to the probable values of \varkappa at higher temperatures.

¹⁾ P. W. BRIDGMAN, Proceed. Amer. Acad. Arts and Sciences, **68**, 32, (1933).

²⁾ loco cit., p. 36, 37, 38.

TABLE II.

Mean Specific Heats of Chromium between 400° and 1066° C.					
No. of Experiment:	Temper-ature t :	Final tem-perature t' of the Calori-meter:	Time τ :	Mean specific Heat c_p :	Remarks:
21	399.8	22.0	48 Min.	0.1267	No 20, heated once more to 400°.
20	400.5	21.91	56 ..	0.1264	Preserved for 5 days at 18°.
18	400.6	21.19	52 ..	0.1263	Heated the previous day to 1000°.
19	401.9	21.68	40 ..	0.1264	No 18, once more heated to 400° C.
1	504.5	22.22	30 ..	0.1281	The previous day heated to 400°.
22	501.8	22.38	37 ..	0.1282	—
13	503.2	22.04	43 ..	0.1283	—
14	505.3	22.02	35 ..	0.1283	Heated for 1 hour at 750°; then for 1 hour at 500°.
12	618.3	22.28	35 ..	0.1320	The previous day heated at 620° for 6 hours.
15	629.4	22.33	44 ..	0.1321	—
11	630.1	22.45	32 ..	0.1324	The previous day heated to 656°.
10	656.36	21.68	48 ..	0.1332	After 3 days at 18°.
9	656.9	22.28	31 ..	0.1331	—
7	671.3	21.81	42 ..	0.1336	After 3 days at 18°.
8	672.0	22.82	30 ..	0.1336	No 7 once more heated to 672°.
6	699.3	22.46	26 ..	0.1348	The previous day heated to 400°.
5	796.3	22.85	33 ..	0.1373	—
4	796.7	22.92	36 ..	0.1377	—
16	796.6	22.26	41 ..	0.1372	—
2	800.6	22.34	30 ..	0.1378	(Uncertain).
3	801.0	22.09	36 ..	0.1373	After preserving for 3 days at 18°.
17	1000.3	23.70	24 ..	0.1435	After 3 days at 18°.
23	1000.5	22.56	39 ..	0.1436	After 3 days at 18°.
24	1000.4	22.93	30 ..	0.1435	No 23 once more heated to 1000°.
25	1065.7	22.52	35 ..	0.1457	The previous day heated at 1060° for 6 hours.
26	1065.7	22.53	29 ..	0.1453	No 25 once more heated to 1065°.

Groningen, Laboratory for Inorganic and Physical Chemistry of the University.

Chemistry. — Les potentiels d'écoulement de capillaires en paraffine. Par
H. R. KRUYT et R. RUYSEN.

(Communicated at the meeting of September 29, 1934).

On admet que la stabilité des colloïdes lyophobes est régie essentiellement par la chute de potentiel à la surface de contact micelle/liquide intermicellaire. Les phénomènes electrocinétiques sont de nature à nous renseigner sur le signe et la valeur de la charge de la double couche de contact, qui depuis HELMHOLTZ a fait l'objet de nombreux travaux tant théoriques qu'expérimentaux¹⁾. L'écoulement le long d'une paroi capillaire nous permet de mesurer le potentiel entre cette paroi et le liquide qui la baigne. La méthode des potentiels d'écoulement se trouve limitée aux parois mauvaises conductrices, mais fournit les valeurs les plus précises précisément quand il s'agit d'étudier la courbe-fonction de la concentration électrolytique.

Les potentiels ont été mesurés surtout à des capillaires en verre ou en quartz²⁾, tandis que BRIGGS³⁾ et autres employaient des capillaires en diaphragme. Les premiers travaux systématiques furent faits par KRUYT⁴⁾ et KRUYT et VAN DER WILLIGEN⁵⁾, qui ont établi les courbes potentiels/concentrations pour les divers électrolytes de valence variable. Au cours de ces dernières années la méthode expérimentale a subi d'importants perfectionnements au laboratoire VAN 'T HOFF⁶⁾, et des parois en matières diverses furent mises en expériences.

P. F. J. A. JULIEN réussit à fabriquer un tube capillaire en bromure

¹⁾ voir en général: H. FREUNDLICH. Kapillarchemie I, 1933.

O. STERN. Z. f. Electroch. **30**, 1924, 508. L. W. JANSSEN. Thèse Utrecht 1933.

²⁾ H. R. KRUYT. Ces Proceedings **17**, 1914, 615 et **19**, 1916, 1021. Koll. Zeitschr. **22**, 1918, 81.

FREUNDLICH et RONA. Sitz. Preuss. Akad. Wiss. **20**, 1920, 397.

FREUNDLICH et ETTISCH. Z. Physik. chem. **116**, 1925, 401.

H. R. KRUYT et P. C. VAN DER WILLIGEN. Koll. Zeitschr. **45**, 1928, 307.

LACHS et BICZIJK. Physik. Z. **28**, 256, 1927 et Z. physik. Chem. **148**, 1930, 441.

³⁾ D. BRIGGS. J. Phys. Chem. **32**, 1928, 666.

MARTIN et GORTNER. J. Phys. Chem. **34**, 1930, 1509.

BULL et GORTNER. J. Phys. Chem. **35**, 1931, 309. J. Phys. Chem. **36**, 1932, 111.

WHITE-URBAN KRICK. J. Phys. Chem. **36**, 1932, 120.

⁴⁾ Loco cito.

⁵⁾ Loco cito.

⁶⁾ L. W. JANSSEN. Thèse Utrecht, 1933.

P. F. J. A. JULIEN. Thèse Utrecht, 1933.

massif dont il étudia la charge en fonction de la concentration en KBr et en AgNO_3 . Cette paroi se comportait comme une surface de verre, présentant une charge négative sur toute l'échelle des concentrations (maximum vers $c=50$ micromoles au litre).

Il est remarquable qu'en l'absence de tout électrolyte et de toute adsorption d'ions, les parois solides se chargent négativement par rapport à l'eau ; les potentiels observés sont des potentiels de frottement, auxquels s'applique la règle de COEHN¹⁾. Anciennement²⁾, cette charge négative était expliquée par une adsorption préférentielle des ions OH à la surface solide, supplantant par là tant une force attractive (électrostatique ou covalentielle) émanant de la surface solide, qu'une possibilité d'orientation privilégiée de la part des molécules d'eau. Il est certain qu'une discussion exacte de ces équilibres n'est possible qu'en faisant une discrémination du rôle de la paroi (phase solide) par rapport à celui de la phase d'eau ou solution d'électrolytes. Ceci nous a amené à étudier les potentiels d'écoulement le long d'une paroi absolument inerte et strictement apolaire. JULIEN réussit déjà à mesurer la courbe potentiel/concentration nitrate d'argent pour des capillaires en paraffine solide. Nous avons repris ces mesures et les avons étendues à des électrolytes de valence variable.

Technique expérimentale.

Les capillaires étaient fabriqués à partir d'un échantillon de paraffine très pure, et répondant aux essais de pureté de la Pharmacopée Néerlandaise. Il était exempt de toutes traces de cendres et de coufre. Il fut soumis au préalable à des filtrations répétées à travers une toile de gaze. Les capillaires étaient coulés dans des tubes en verre Jéna, dans lesquels se trouvait serré un fil de platine ou d'acier. (diamètre = 0.025 ou 0.030 cm) et qui en était retré après solidification par une traction régulière et centrée.

Les capillaires étaient montés dans la batterie de mesure (voir fig. 1), où la pression d'écoulement était produite alternativement dans les deux ballons par le robinet à triple voie R et de façon à pouvoir mesurer le potentiel d'écoulement dans les deux sens. La pression était réglée et maintenue constante à 0.1 mm Hg près, grâce au manomètre-manostat M , constitué par une système de relais, faisant actionner une soupape de fuite³⁾.

Le potentiel entre les deux électrodes de platine E était mesuré par une triode électromètre Philips 4060 et suivant un montage en compensation déjà décrit par ATEN, BOERLAGE et CANNEGIETER⁴⁾, (voir schéma).

Pour les mesures de potentiel le contact A est déplacé de C en B et la tension de compensation est lue au potentiomètre P . La triode 4060 possède un isolement de grille de 10^{12} à 10^{14} ohms, et le courant de grille en est pratiquement nul (max. = 10^{-14} ampères), ce qui évite le réglage toujours délicat de la tension de grille lors de l'introduction d'une haute résistance dans le circuit de grille.

¹⁾ A. COEHN et RAYDT. Ann. der Phys. (4) **30**, 1909, 777.

M. VON SMOLUCHOWSKI dans GRAETZ' Handbuch der Elektrizität u. des Magnetismus. T. II, 1913, p. 366.

²⁾ L. MICHAËLIS dans ALEXANDER. Colloid Chemistry I, p. 471, 1928.

³⁾ Pour une description détaillée de ces appareils nous renvoyons aux thèses de JANSSEN et JULIEN.

⁴⁾ A. W. H. ATEN, L. M. BOERLAGE, D. CANNEGIETER. Chem. Weekbl. **26**, 1926, 426 et B. ELEMA, Chem. Weekbl. **14**, 1931, 223.

Nous avons vérifié les bonnes conditions du montage, en mesurant une pile telle quelle, et en refaisant la même mesure en mettant en circuit une résistance de 50 megohms : les potentiels lus étaient les mêmes à 0.05 millivolts près.

Les pouvoirs conducteurs étaient mesurés par le pont de WHEATSTONE—GIEBE perfectionné, décrit par L. W. JANSSEN¹), à une fréquence de battement d'un KHERZ environ. La précision de ces mesures était de 0.1 à 0.5 % en valeur relative.

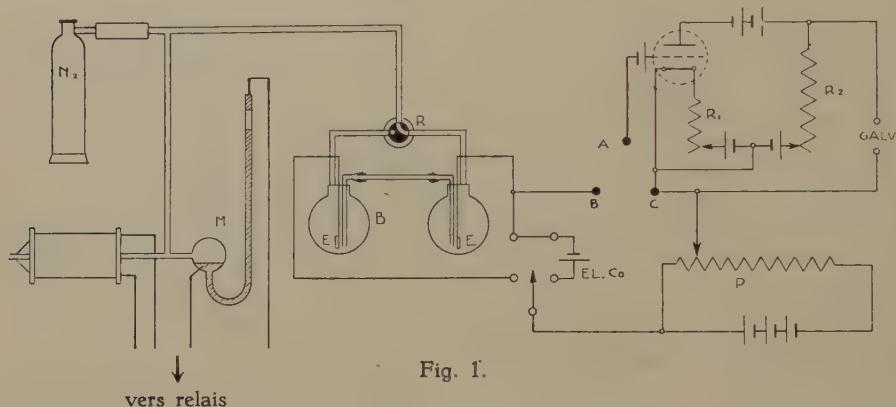


Fig. 1.

Avant chaque expérience le capillaire était traversé par le liquide de la batterie pendant une demi-heure. Après renouvellement du liquide, le potentiel était mesuré à plusieurs reprises et dans les deux sens, en renversant la pression dans les batteries.

La précision et la reproductibilité des mesures.

Les potentiels électrocinétiques étaient calculés par la formule de HELMHOLTZ—SMOLUCHOWSKI $\zeta = 4\pi \frac{EK\eta}{PD}$ où D désigne le pouvoir inducteur spécifique, η la viscosité et K la conductibilité spécifique de l'eau à 25°. Cette formule est sujette à de nombreuses critiques, mais celles plus modernes de GOUY²) et de STERN³), tout en reposant sur une image théorique plus exacte de la constitution de la double couche de contact, impliquent des valeurs encore inaccessibles à l'expérience.

La formule repose sur la validité de la loi de POISEUILLE : la valeur de E/P (E = potentiel mesuré, P = pression) en fonction de la pression doit rester constante. Cette constance va de pair avec l'applicabilité des conditions de GRÜNEISEN⁴). Plus récemment les expériences de ETTISCH et ZWANZIG⁵) montrèrent que les valeurs des ζ variaient aux basses pressions. Aux pressions moyennes de nos expériences (13 à 30 cm de mercure) les

¹) loco cito.

²) A. GOUY. J. Phys. (4) **9**, 1910, 457.

³) O. STERN. Z. f. Elektroch. **30**, 1924, 508.

⁴) V. KRUYT et VAN DER WILLIGEN, loco cito.

GRÜNEISEN. Wiss. Abh. Phys. T. Reichsanst. **4**, 1905, 151.

⁵) ETTISCH et ZWANZIG. Z. Phys. Chem. **160**, 1932, 160.

valeurs de E/P restaient bien constantes, ainsi qu'il ressort des valeurs du tableau I, obtenues avec une solution électrolytique de 250 micromoles de KCl au litre.

TABLEAU I.

P (en cms Hg)	E (en millivolts)	E/P
9.58	140.8	14.7
19.22	339.6	15.16
25.36	403.1	15.31
36.32	559.5	15.39

Les potentiels d'écoulement dans les capillaires en verre subissent des fluctuations en fonction du temps. Ces variations étaient très faibles pour nos capillaires en paraffine, de fusion récente. En présence des solutions très diluées de KCl et de BaCl₂ il y avait généralement après un repos de quelques heures, une diminution du potentiel d'écoulement. Cette diminution était accompagnée d'une augmentation parallèle du pouvoir conducteur de la solution, que nous avons mesurée avant le montage de la batterie et à la fin de l'expérience. En tenant compte de cette correction les valeurs des ζ ne subissaient que de légères variations, qui devenaient minimes après quelques heures de contact. Les exemples du tableau II illustrent ces variations.

TABLEAU II.

Conc.	E	E/P	$K \times 10^6$	ζ (en millivolts)	Temps
100 μ moles/L. de KCl (Capill. III)	— 739.4	— 38.42	16.586	— 59.68	0
	— 679.4	— 35.34	17.592	— 58.12	après 2 heures
(Capill. II)	— 771.2	— 40.03	15.557	— 58.42	0
	— 724.1	— 37.83	16.130	— 56.98	après 4 heures
	— 722.8	— 37.76	16.130	— 56.86	après 5 heures

E = potentiels lus (en millivolts) K = conductibilité spécifique.

Dans le calcul des ζ nous avons toujours introduit les valeurs des conductibilités spécifiques mesurées immédiatement à la fin d'une expérience. Pour le BaCl₂ et le AlCl₃ la courbe: ζ /concentration était établie pour le même capillaire. Il n'en fut pas ainsi pour le KCl, mais nous avons pu vérifier l'interchangeabilité des capillaires et en même temps la reproductibilité de mesure :

TABLEAU III.

Conc.	<i>E</i> (valeurs instantanées avant et après échange du capillaire)
250 μm^* KCl/L	— 292.1 Capillaire III (fil d'acier 0.03 cm)
“ “	— 290.6 Capillaire II (fil de platine 0.025 cm)

* μm = micromoles.

Le capillaire III est remplacé par le capillaire II resté en contact préalable avec une solution de 100 μm KCl/L.

200 m BaCl ₂ /L	— 123.7 Capillaire III
“ “	— 123.9 Capillaire II

Le capillaire III remplacé par le capillaire II resté en contact préalable avec une solution de 4 μm BaCl₂/L.

Dans le cas du chlorure d'aluminium l'équilibre d'échange n'était atteint qu'après quelques heures :

Conc.	<i>E</i>	Temps
100 μm AlCl ₃ /L	+ 56.5	(équilibre) Capillaire II

Le capillaire II est remplacé par le capillaire V, resté en contact préalable avec une solution de 250 μm AlCl₃/L.

+ 8.85	0	Capillaire V (fil d'acier 0.03 cm)
10.0	1 heure	
30.75	1 $\frac{1}{2}$ heure	
51.0	2 heures	
56.55	5 heures	
56.75	5 $\frac{1}{2}$ heures	

Dans ces conditions expérimentales nous avons mesuré les potentiels d'équilibre en fonction de la concentration, pour les solutions de KCl, de BaCl₂ et de AlCl₃ (tableau IV, V et VI) et quelques valeurs de Th(NO₃)₄ (tableau VII).

TABLEAU IV. (KCl).

Conc./L	<i>E</i> (en mv)	<i>P</i> (en cms Hg)	<i>E/P</i>	<i>K</i> $\times 10^6$	$\frac{s}{s}$
0	— 7322	19.25	— 380.3	1.421	— 50.58
2 μm /L	— 4742	15.42	— 307.2	1.838	— 52.92
10 “	— 2698	12.90	— 208.8	2.892	— 56.46
50 “	— 1275.2	19.22	— 66.28	9.359	— 58.13
100 “	— 724.5	“	— 37.83	16.13	— 56.98
250 “	— 292.1	“	— 15.195	39.86	— 56.79
1000 “	— 66.14	“	— 3.442	151.4	— 48.76

TABLEAU V. (BaCl₂)

Conc.	E	P	E/P	K × 10 ⁶	ξ
0	— 5235	12.08	— 433.2	1.354	— 54.10
4 μm/L	— 3622.0	14.38	— 252.2	3.194	— 75.51
10 "	— 3235	26.45	— 122.1	5.177	— 59.23
50 "	— 826.1	25.48	— 32.42	15.794	— 47.95
100 "	— 500.4	30.18	— 15.741	28.72	— 42.44
200 "	— 234.2	30.18	— 7.782	55.05	— 40.20
250 "	— 160.2	25.41	— 6.302	70.78	— 41.84
500 "	— 64.5	19.25	— 3.360	133.65	— 42.10
0	— 9553	19.25	— 664.9	0.836	— 52.20

TABLEAU VI. (AlCl₃)

Conc.	E	P	E/P	K × 10 ⁶	ξ
0	— 7010	19.22	— 362.3	1.482	— 50.62
1 μm	— 1227.5	"	— 63.82	2.208	— 13.20
2 μm	— 322.1	"	— 17.27	2.549	— 4.120
5 μm	— 502.8	"	— 26.18	4.082	— 10.01
10 μm	— 149.9	"	— 7.798	6.813	— 4.978
25 μm	— 142.9	"	— 7.438	12.808	— 8.921
50 μm	— 94.99	"	— 4.946	24.569	— 11.35
100 μm	— 48.5	"	— 2.521	45.24	— 10.68
250 μm	— 22.02	"	— 1.143	105.6	— 11.32
500 μm	— 12.37	"	— 0.643	199.52	— 12.01
1000 μm	— 8.12	"	— 0.422	380.8	— 15.35

TABLEAU VII. (Th (NO₃)₄)

Conc.	E	P	E/P	K × 10 ⁶	ξ
10 μm Th (NO ₃) ₄	— 432.8	19.26	— 22.47	13.96	— 29.41
20 μm	— 376.1	"	— 19.581	25.99	— 47.6
200 μm	— 49.12	19.22	— 2.559	163.62	— 39.18

La courbe KCl présente un maximum vers les 100μ moles pour s'abaisser ensuite jusqu'à la limite des mesures.

La courbe BaCl₂ présente à 5μ moles un sommet très aigu, puis redescend à un minimum (vers 200μ moles) et se relève légèrement à 500μ moles. Dès les très faibles concentrations la paraffine se charge positivement par le chlorure d'aluminium. Par interpolation graphique le point isoélectrique

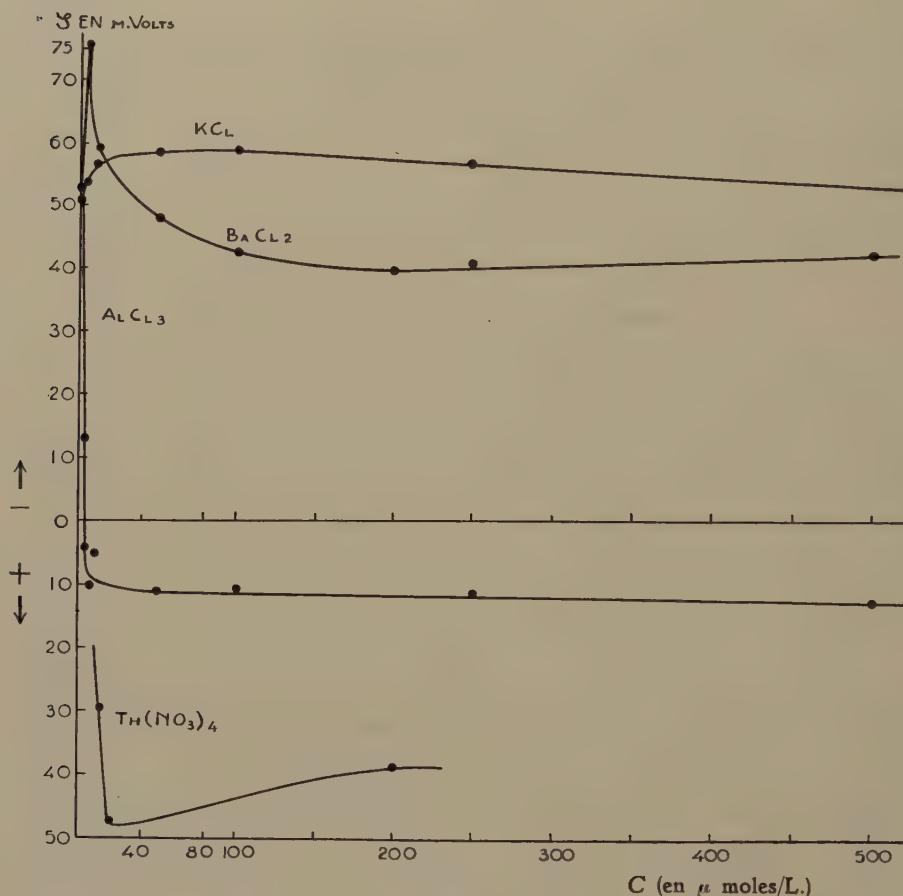


Fig. 2.

se situe à 1.76μ moles. La courbe passe par une inflection, puis redescend jusqu'à la mesure limite.

Les trois valeurs du Th(NO₃)₄ accusent une charge positive encore plus accentuée de la paroi¹).

Ces courbes présentent des analogies très nettes avec celles de KRUYT et VAN DER WILLIGEN pour les capillaires en verre. Nous signalons cependant des différences qui sont à attribuer à la nature chimique du verre: maximum très abrupte pour le BaCl₂; pour le AlCl₃ les capillaires en verre

¹) Nous discuterons ultérieurement la portée théorique de ces différents résultats.

avaient une charge positive maxima de 48 millivolt et le point isoélectrique se trouvait à 0.25μ moles. Nous voyons que pour la paraffine ces valeurs étaient respectivement de 12 millivolts et 1.75 micromoles.

KRUYT et VAN DER WILLIGEN¹⁾ signalent qu'il s'agit bien ici d'une adsorption ou même d'une action chimique de l'aluminium à la surface du verre: les capillaires en verre conservaient une charge positive malgré un lavage prolongé à l'eau pure; dans ce cas seul un traitement au mélange sulfo-chromique permettait de les débarrasser du métal fixé. Nous avons constaté qu'il n'en était pas ainsi pour la paraffine. Le capillaire II, sortant de la mesure avec $500 \mu\text{m}$ AlCl_3 était lavé pendant $1\frac{1}{2}$ heure par passage de l'eau bidistillée sous pression. Après montage de la batterie, le capillaire avait repris la charge négative de -50.62 millivolt. Il n'en était pas de même, lorsque ce capillaire avait servi à la mesure avec 20μ moles de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$. Après un contact et passage de l'eau pendant 5 heures, la paraffine continuait à accuser une charge positive très nette en présence d'une solution de 10 micromoles de KCl au litre.

Résumé.

1. Nous avons mesuré les potentiels d'écoulement le long d'une paroi de paraffine pure, en fonction de la concentration électrolytique.
2. Nous avons établi les courbes: potentiels ζ /concentrations pour le KCl , le BaCl_2 , le AlCl_3 et le $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$.
3. Les courbes présentent une analogie nette avec celles établies pour les capillaires en verre. Les différences sont attribuables à la nature chimique du verre.

Septembre 1934.

Université d'Utrecht. Laboratoire VAN 'T HOFF.

Ce travail a été fait grâce à une subside du Fonds National de la Recherche Scientifique belge. (R. RUYSEN).

¹⁾ loco cito.

Physiology. — Zur Analyse der Blendung. Von J. F. SCHOUTEN. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität, Utrecht). (Communicated by Prof. L. S. ORNSTEIN).

(Communicated at the meeting of September 29, 1934).

1. Einleitung.

Die Frage der Blendung, nämlich: der störenden Beeinflussung des Sehens durch zweite Lichtquellen, welche sich irgendwo im Gesichtsfeld befinden, hat namentlich in den letzten zehn Jahren eine Anzahl Forscher zu Untersuchungen angeregt.

Einerseits war man dabei bestrebt den praktisch wichtigsten Fall, nämlich die Blendung durch Automobilscheinwerfer experimentell zu verwirklichen und quantitativ zu messen¹⁾ ²⁾ ³⁾), andererseits hat man, mehr im allgemeinen, Untersuchungen angestellt über die Änderungen, welche die verschiedenen Qualitäten des Sehvermögens: Gesichtsschärfe, Kontrastempfindlichkeit u.s.w. unter Einfluss der störenden Lichtquelle erleiden⁴⁾ ⁵⁾ ⁶⁾ .

Während die bisherigen Untersuchungen sich zur Aufgabe machten, Art und Grad der Störung der Sehfunktion festzustellen, war der Zweck dieser Untersuchung, den Blendungsvorgang zu analysieren und in seine Komponenten zu zergliedern.

Über die Untersuchungsmethode und einige, namentlich qualitative, Resultate wird jetzt ein beschränkter Überblick bekannt gegeben.

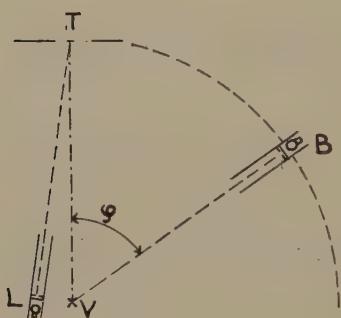


Fig. 1.

wurden alle Versuche für's Erste vom Untersucher selbst ausgeführt. Dementsprechend wurde die Apparatur (Fig. 1) konstruiert. Die Versuchsperson V sitzt in einem verdunkelten Zimmer und fixiert ein rechteckiges Stück graues Papier T (3.5×3.5 cm), das sich in einem

¹⁾ GEHLHOFF und SCHERING. Z. S. f. Techn. Physik, **4**, 1923, 321.

²⁾ WEIGEL. Z. S. f. Techn. Phys., **6**, 1925, 504.

³⁾ BORN und WOLFF. Das Licht, **2**, 1932, 154.

⁴⁾ HOLLADAY. Journ. Opt. Soc. Am., **12**, 1926, 271.

⁵⁾ ARNDT. Das Licht, **3**, 1933, 213.

⁶⁾ BOUMA. De Ingenieur, **49**, 1934, A. 243, A. 290.

Abstand von 2.67 M. in Augenhöhe befindet. Dieses Testobjekt wird beleuchtet von einer Lichtquelle L , deren Lichtstärke durch eine Irisblende variiert werden kann. Die Blendlichtquelle B besteht aus einer 100 Wattlampe, welche sich in Augenhöhe und in einem Abstand von maximal 3.03 M. von V befindet. Sie ist drehbar um eine vertikale Achse, über welche sich das rechte Auge von V befindet, die Apparatur erlaubt eine Variation des Blendwinkels φ von 5° bis 85° im temporalen Gesichtsfeld. Alle erwähnten Wahrnehmungen wurden nämlich am rechten Auge vorgenommen. Das linke Auge wurde ursprünglich mit einer Kappe abgedeckt. Da aber trotzdem noch Licht in das linke Auge gelangte, wurde später das ganze Gesicht mit Ausnahme des rechten Auges durch eine lichtdichte Maske abgedeckt. Das Blendlicht ist in einem lichtdichten Kasten untergebracht und zwar so, dasz nur der Kopf von V beleuchtet werden kann, während das Testobjekt kein Licht, etwa durch Reflexion an den Zimmerwänden, erhält. Farbe und Intensität des Blendlichts können durch Farbgläser bzw. Opalineglas und Diaphragmen verändert werden.

Das Testobjekt wird wahrgenommen auf einem praktisch absolut schwarzen Untergrund. Dazu ist in einem vertikal hängenden Stück schwarzen Samts ein 10×20 cm. groszes Loch ausgespart, in dessen Mitte

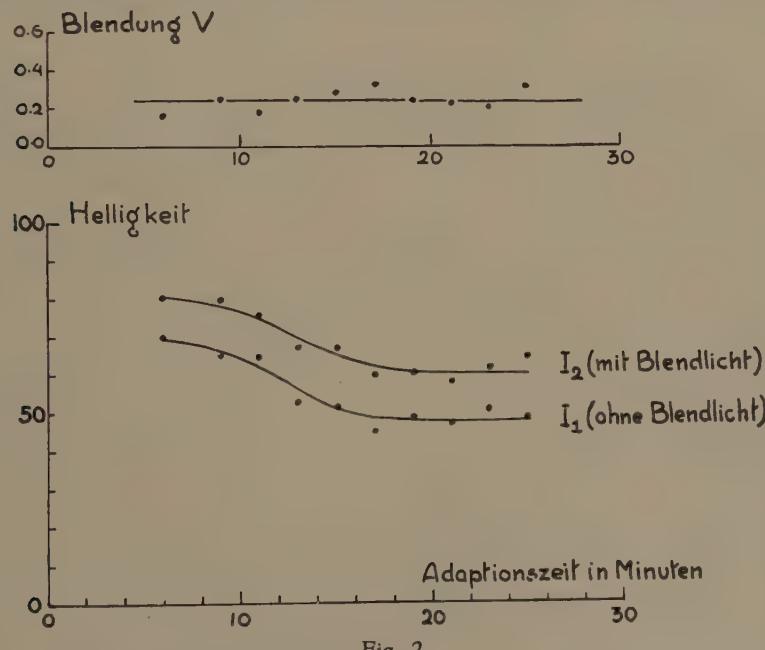


Fig. 2.

das Testobjekt durch Drähte aufgespannt ist. Bestimmt wird jene Helligkeit, die nötig ist, um das Testobjekt eben als Viereck zu erkennen. Diese Helligkeit sei bezeichnet mit I_1 . Hervorgehoben musz werden, dasz bei dieser Messung das Blendlicht brennt, aber nicht das Auge trifft. Hierauf wird jene Helligkeit bestimmt, die nötig ist, um das Testobjekt eben als Viereck zu erkennen, wenn das Blendlicht das Auge trifft. Diese Helligkeit

sei I_2 genannt. Die Erfahrung lehrt, dasz dieses Kriterium der Formerkennung genügend scharf ist, um zu reproduzierbaren Resultaten zu führen.

Als Maß der Blendung V definieren wir jetzt

$$V = \frac{I_2 - I_1}{I_1},$$

das heiszt, die Zunahme der Helligkeit dividiert durch die ursprüngliche Helligkeit. Bei Dunkeladaptation des Auges werden sowohl I_1 wie I_2 kleiner. Es stellt sich heraus, dasz dabei V doch konstant bleibt (Fig. 2).

An dieser Stelle sei hervorgehoben, dasz bei der Art der Versuchsanordnung der Versuchsperson zwei Aufgaben gestellt werden können, nämlich:

1. Das Viereck als Form zu erkennen und
2. Das Viereck als beleuchtet zu erkennen.

Im ersten Fall wird der Formssinn zur Analyse der Blendung benutzt, im zweiten Fall der Lichtsinn. Im zweiten Fall sind die Werte für V , namentlich bei Dunkeladaptation, viel grösser. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dasz hier die Unterschiede zwischen Tagessehen (Tagesapparat) und Dunkelsehen (Dämmerungsapparat) merkbar werden. Hier soll nur über die Messungen mit Hilfe des Formssinns berichtet werden.

3. *Abhängigkeit der Blendung von dem Blendwinkel φ .*

Figur 3 zeigt die Blendung als Funktion des Blendwinkels φ . Bei jedem

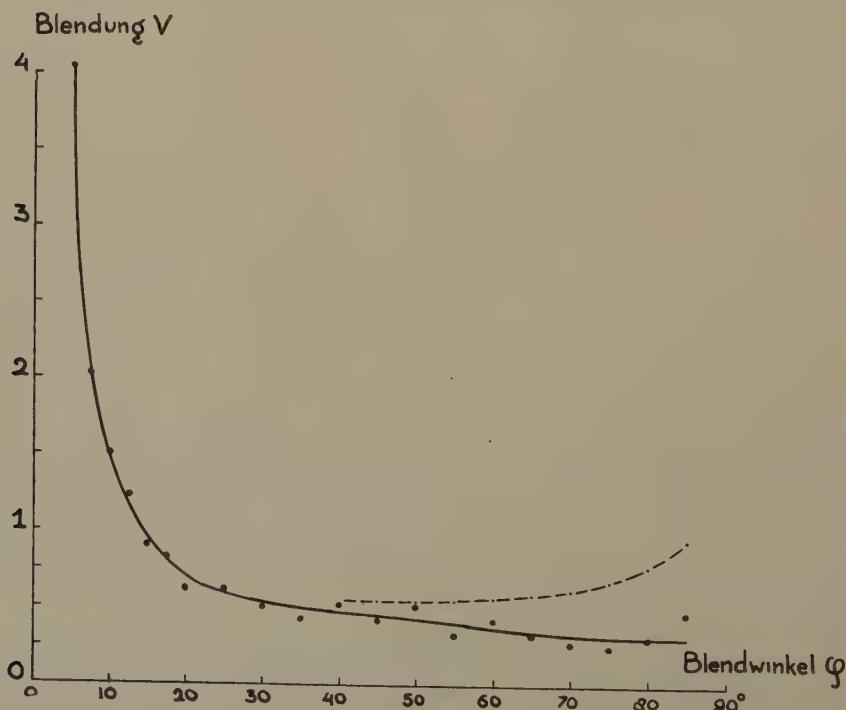


Fig. 3.

Winkel wurden drei Mahl abwechselnd I_1 und I_2 bestimmt, und daraus V berechnet.

Man sieht dasz V von 5° — 25° sehr schnell abnimmt, von 25° — 85° nur ganz langsam, und *nicht* auf Null herabsinkt. Bevor wir aber aus Fig. 3 nähere Schlüsse ziehen dürfen, müssen wir bedenken, dasz die Lichtmenge, welche sowohl vom Blendlicht wie vom Testobjekt ins Auge gelangt, bestimmt wird durch die wirksame Pupillenoberfläche. Wir müssen also zuerst verfolgen, welchen Einflusz diese auf die Blendung hat.

4. Einflusz der wirksamen Pupillenoberfläche auf die Blendung.

Bei der Bestimmung von I_2 findet durch das Blendlicht eine Pupillenverengung statt. Diese Verengung verursacht eine Verringerung der Intensität sowohl vom Bild des Objektes wie von dem des Blendlichtes auf der Netzhaut. Nennen wir die erste Intensität H , die zweite K , die Pupillenoberfläche q und die Blendlichtstärke J , dann gilt:

$$H_1 \sim q_1 I_1 \quad (\text{ohne Blendlicht})$$

$$H_2 \sim q_2 I_2 \quad (\text{mit } \quad \text{,} \quad \text{,})$$

$$K \sim q_2 J_2 \quad (\text{,} \quad \text{,} \quad \text{,})$$

Wir definieren die wahre Blendung V^* als

$$V^* = \frac{H_2 - H_1}{H_1}$$

V^* wird eine bestimmte Funktion von K sein, es stellt sich heraus dasz V^* zu schreiben ist als

$$V^* = a K^\gamma.$$

Wird ein kleines Diaphragma vor dem Auge gehalten, dann ist die wirkliche Pupillengrösze konstant, also $q_1 = q_2 = q$ und

$$V^* = \frac{H_2 - H_1}{H_1} = \frac{q I_2 - q I_1}{q I_1} = \frac{I_2 - I_1}{I_1} = V.$$

Die gemessene Blendung V ist dann also gleich der wahren Blendung V^* . Nun gilt

$$V = V^* = a K^\gamma = a q^\gamma J^\gamma.$$

Bei J konstant und Variierung von q gilt nun:

$$V \sim q^\gamma$$

und bei q konstant und Variierung von J :

$$V \sim J^\gamma$$

γ wurde auf diese beiden Weisen bestimmt, es stellte sich in beiden Fällen heraus, dasz $\gamma = 0.7$ und also

$$V^* = a K^{0.7}$$

Wird nun aber die Blendung gemessen bei mitbewegender Pupille, das

heiszt bei einer Pupille, die bei der Bestimmung von I_1 einen anderen Wert hat als bei der Bestimmung von I_2 , dann gilt, wenn wir $q_1 = 1$ und $q_2 = q$ setzen:

$$H_1 \sim I_1$$

$$H_2 \sim q I_2$$

Und also

$$V^* = \frac{q I_2 - I_1}{I_1}.$$

In erster Annäherung lässt sich die Relation zwischen V^* und V schreiben als

$$V^* = V - r \{ 1 + V(1 - \gamma) \},$$

worin $r = 1 - q$ die relative Pupillenverengung durch das Blendlicht bedeutet. r war im betrachteten Gebiet eine lineare Funktion von J . Die wahre Blendung V^* ist immer gröszer als die gemessene, der Unterschied steigt bei gröszerem V .

Diese Korrektion aber ist für kleine V nur klein und bleibt im peripheren Gebiet, das wir betrachten wollen, zurück bei einer anderen Korrektion, nämlich der Pupillenverkürzung. Bei einem Winkel φ ist nämlich die Menge Blendlicht, die ins Auge kommt, nicht proportional zu Jq , sondern zu $Jq \cos^{8/9} \varphi$ (Der Faktor $8/9$ entsteht durch Inachtnahme der Brechung an der Kornea, wodurch die Relation nicht genau $\cos \varphi$ ist) das heiszt, dasz bei z.B. $\varphi = 85^\circ$ die für das Blendlicht wirksame Pupillengrösze nur 0.24 ist. Um also die Blendung bei verschiedenen Winkeln φ vergleichen zu können, müssen zuerst alle V mit einem Faktor $\left(\frac{1}{\cos^{8/9} \varphi} \right)^{0.7}$ multipliziert werden.

Das Resultat dieser Korrektion wird angegeben durch die gestrichelte Kurve in Fig. 3. Man sieht, dasz die korrigierten V -Werte bei $\varphi > 60^\circ$ stark zunehmen. Dieses Resultat erscheint uns höchst unwahrscheinlich. Der Fehler dieser Korrektion besteht darin, dasz nicht nur durch die Pupille, sondern auch durch die Sklera Licht in das Auge treten kann. Im folgenden Paragraphen wollen wir die verschiedenen Komponenten der Blendung, welche a priori möglich sind, näher analysieren.

5. Die Beeinflussung des fovealen Sehens durch das Blendlicht.

I. Änderung der Adaptationslage durch das Bild des Blendlichts.

Sicherlich wird durch das zweite Licht (nämlich das Blendlicht) die Adaptationslage des Auges, die vor der Einwirkung des Blendlichts bestand, verändert. Dadurch kann das Form- und Lichtunterscheidungsvermögen beeinfluszt werden.

II. Wiederbeleuchtung des Fundus durch das Bild des Blendlichts.

Als Wiederbeleuchtung des Fundus bezeichnen wir die diffuse Beleuch-

tung, welche die gesammte Netzhaut durch Reflektion erfährt, wenn irgendwo auf der Netzhaut eine umschriebene Beleuchtung stattfindet¹⁾.

In erster Annäherung ist diese Reflektion vollkommen diffus und die Netzhaut eine Kugel. Die Oberflächenhelligkeit ist dann überall gleich, das Gesichtsfeld leuchtet also homogen auf.

Entoptisch kann man diese Wiederbeleuchtung bekanntlich sehr gut wahrnehmen, wenn man in einem verdunkelten Zimmer eine punktförmige Lichtquelle im Gesichtsfeld bewegt. Die PURKINJE'sche Aderfigur sieht man dann dunkel auf rötlichem Untergrunde. In Gegensatz mit der Bewegung der Aderfigur bei diaskleraler Beleuchtung müssen sich die parafovealen Gefäßschatten, wenn man die Lichtquelle einen Breitenkreis des Gesichtsfelds entlang bewegt, in gegengesetzter Richtung bewegen. Bewegt man die Lichtquelle aber einen Meridian entlang, so bewegen sich die Aderfiguren gerade wie bei der diaskleralen Beleuchtung in derselben Richtung wie die Lichtquelle.

Bewegt man die Lichtquelle von der Peripherie nach der Sehrichtung zu, so sieht man unter einem bestimmten Winkel ($\varphi = 30^\circ - 50^\circ$) in der Sehrichtung einen schwarzen sichelförmigen Fleck auf rötlichem Grunde entstehen. Dieser Fleck kehrt stets die konvexe Seite nach der Lichtquelle zu und wird dadurch verursacht, dasz beim schrägen Einfallen der Wiederbeleuchtung der Rand der Fovea einen Teil der Netzhaut beschattet.

III. *Zerstreuung.*

Zerstreuung kann statt finden:

- a. In der Kornea,
- b. In der Linse,
- c. Im Glaskörper.

In alle drei Fällen wird die Netzhaut diffus beleuchtet.

IV. *Änderung der Adaptationslage durch die diasklerale Beleuchtung.*

Durch die Augapfelwand fällt das Licht auf die periphere Netzhaut. Die Möglichkeit besteht, dasz auch dadurch (Siehe I) eine Änderung der Adaptationslage stattfindet. Im nachstehenden Artikel wird tatsächlich eine darauf hinweisende Erscheinung beschrieben.

V. *Wiederbeleuchtung des Fundus durch diasklerale Beleuchtung.*

Auch von dem durch diasklerale Beleuchtung aufleuchtenden Fundus wird eine Wiederbeleuchtung stattfinden.

VI, VII, VIII. *Andere Effekte.*

Vollständigkeitshalber seien noch drei mögliche Effekte erwähnt, nämlich die doppelte Reflektion des Blendlichts an den Grenzen der brechenden Medien, die Beleuchtung des peripheren Netzhautteils durch Licht, das von der Vorderseite der Iris nach Reflektion an der Kornea dorthin gelangt,

¹⁾ In der physiologischen Literatur begegnet man oft für dieses Vorkommnis dem unglücklichen Namen: Falsches Licht.

und die eventuelle Lichtdurchlässigkeit der Iris. Diese Effekte wollen wir aber im Folgenden ausser Acht lassen.

Der Wirkung nach kann man die Effekte I—V in zwei prinzipiell verschiedene Gruppen einteilen. Die erste Gruppe ist charakterisiert durch die schon erwähnte Änderung der Adaptationslage des Auges (bei I und IV), die zweite kann man am besten charakterisieren als Schleierwirkung (bei II, III und V) (Veiling-glare HOLLADAY¹⁾). Es wird nämlich die Lichtverteilung um einen bestimmten Betrag vermehrt durch die Wiederbeleuchtung bzw. die Zerstreuung. Die erste Gruppe äusert sich in einer Verringerung der Lichtempfindung, die zweite dagegen in einer Vermehrung. Um den Vergleich des Auges mit einem photographischen Apparat anzuwenden: die erste Gruppe bedeutet Änderung der Plattenempfindlichkeit, die zweite Schleierwirkung durch falsches Licht.

Um einerseits eine einfache Terminologie zu haben, andererseits die Analogie zwischen den Komponenten I, II, IV und V besonders zu betonen, führen wir die folgende Benennung ein:

Primäres Bild (I): Das direkte Bild vom Blendlicht auf der Netzhaut.

Sekundäres oder sklerales Bild (IV): Die Beleuchtung des peripheren Netzhautteils durch das diasklerale Licht.

Primäre Wiederbeleuchtung (II): Wiederbeleuchtung durch das primäre Bild.

Sekundäre oder sklerale Wiederbeleuchtung (V): Wiederbeleuchtung durch das sekundäre Bild.

Dementsprechend definieren wir als *primäre Blendung*: Die Blendung, welche verursacht wird durch Licht, das durch die Pupille ins Auge gelangt und als *sekundäre Blendung*: Die Blendung, welche verursacht wird durch Licht, das durch die Augapfelwand ins Auge gelangt.

Es schien von besonderer Wichtigkeit den Anteil der skleralen Komponenten — sekundäres Bild und sekundäre Wiederbeleuchtung — am zu Stande kommen der Blendung zu studieren.

6. Einfluss der skleralen Komponenten auf die Blendung bei rotem Licht.

Die rote Farbe der sekundären Wiederbeleuchtung weist auf eine grosse Durchlässigkeit der Augapfelwand für rotes Licht hin. Deshalb wurden die ersten Messungen vorgenommen mit einem roten Blendlicht. Das verwendete Rotfilter liesz nur Licht von $\lambda > 5900 \text{ \AA}$ durch. Die Blendung wurde gemessen bei $\varphi = 5^\circ - 45^\circ$ unter folgenden Bedingungen:

- a. wenn das ganze Auge,
- b. wenn nur die Sklera (sowohl nasal wie temporal) und
- c. wenn nur die Kornea beleuchtet wurde.

Das Resultat sieht man in Fig. 4, die Wahrnehmungen sind korrigiert

¹⁾ HOLLADAY, I.c.

für die wirksame Pupillengrösze. Wir können die folgenden Schlüsse ziehen:

1. Die Gesamtblendung ist ungefähr gleich der Summe der Blendungen der beiden Komponenten (Aus $V = aI^{0.7}$ erwartet man, dasz die totale Blendung etwas kleiner ist, die Unterschiede liegen aber innerhalb der Fehlergrenze).
2. Die primäre Blendung nimmt von 5° — 25° sehr stark ab und nähert sich einem Grenzwert. Sie läuft der Gesamtblendung parallel.
3. Die sekundäre Blendung nimmt bei Zunahme von φ etwas ab.
4. Über $\varphi = 10^\circ$ überwiegt die sekundäre Blendung.

Um über die sekundäre Blendung näheren Aufschluss zu erhalten, wurden Versuche mit festgehaltener Fixation, aber bewegtem Kopfe (Drehungen von 20° nach links bis 40° nach rechts) ausgeführt. Dabei wird die Flächengrösze der beleuchtbaren Sklera vergrössert, während die Beleuchtung

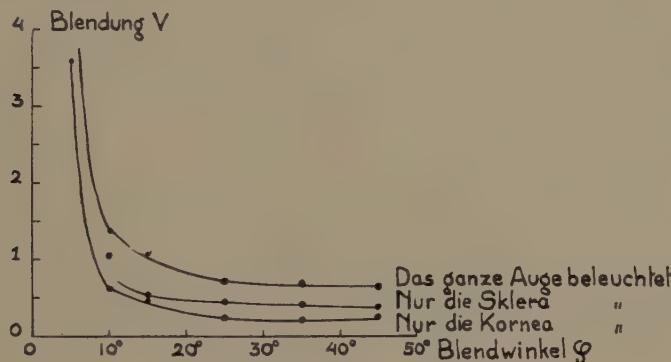


Fig. 4.

durch die Pupille konstant bleibt. (Wie in Fig. 5 schematisch dargestellt ist). Es stellte sich heraus, dasz durch dieses Vorgehen die Blendung stark zunimmt (Fig. 5).

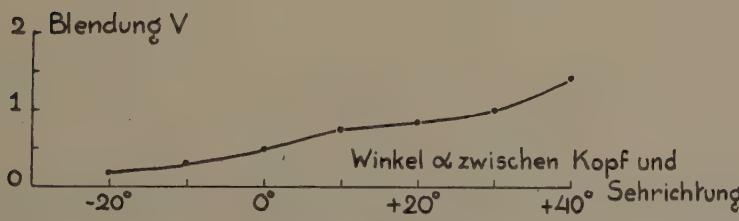


Fig. 5.

7. Einfluss von weissem Licht.

Bei einem Blendwinkel von 25° befand sich das Blendlicht auf einem Abstand von 3.03 bzw. 1.70 M.

	V_{303}	V_{170}	0% 303	0% 170	0% gem.
das ganze Auge beleuchtet	0.87	2.11	100	100	100%
nur die Kornea "	0.57	1.24	64	57	60%
" " Sklera "	0.32	0.92	36	43	40%
" " nasale Sklera "	0.15	0.37	14	17	16%
" " temporale " "	0.24	0.59	22	26	24%

Die Durchleuchtung der Sklera trägt also bei weiszem Licht und einem Winkel von 40% zur totalen Blendung bei.

8. Einfluss anderer Farben.

Der prozentuelle Anteil der sekundären bzw. der primären Blendung bei $\varphi=25^\circ$ wurde jetzt bestimmt für Blendlicht mit einem roten, einem grünen und einem blauen Filter mit dem Schwerpunkt der Durchlässigkeit bei 6300, 5500 und 5100 Å.

	rot	grün	blau	weisz
Nur die Kornea beleuchtet	38%	62%	69%	60%
" " Sklera "	62%	38%	31%	40%

Die wirklichen Blendungen V bei verschiedenfarbiger Beleuchtung waren schwierig miteinander zu vergleichen, weil die Filter von sehr verschiedener Totaldurchlässigkeit waren und die V -werte erst auf gleiche Intensität des Blendlichts umgerechnet worden mussten, und weil noch unbekannt ist, ob die Relation $V = aI^{0.7}$ gilt, sowohl für primäre als für sekundäre Blendung und für die verschiedenen Wellenlängen. Es bringt also diese Korrektion eine grosse Ungenauigkeit mit sich. Dennoch sei konstatiert, dasz bei $\varphi=25^\circ$ die primäre Blendung für blau, die sekundäre aber für rot maximal ist.

Bei der Betrachtung der Kurve in Fig. 4 fällt sofort auf, dasz die Blendung zwischen $\varphi=5^\circ$ und $\varphi=25^\circ$ eine sehr starke Winkelabhängigkeit hat und sehr gross ist. Für grössere Blendwinkel tritt die Winkelabhängigkeit sehr stark zurück und die Blendung ist auch viel geringer.

Es scheint aus praktischen Gründen wichtig eine Typenbildung vorzunehmen. WEIGEL¹⁾ hat schon zwischen einer relativen Direkt- und einer relativen Indirektblendung unterschieden. Die relative Direktblendung ist von uns nicht untersucht worden, die relative Indirektblendung wird man

¹⁾ WEIGEL, I.c.

zweckmässigerweise unterteilen in die **parafoveale Blendung** ($\varphi < 25^\circ$) die z.B. beim Problem der Scheinwerferblendung eine grosse Rolle spielt, und in die **periphere Blendung** ($\varphi > 25^\circ$).

Die letztere ist ausgezeichnet durch ein relatives Hervortreten der sekundären Komponente namentlich für rotes Licht.

Um die grosse Farbenabhängigkeit der sekundären Blendung aufzuklären haben wir die spektrale Durchlässigkeit der Augapfelwand an dem lebenden Auge gemessen. Dazu wurde eine Methode entwickelt, welche auf der Photometrie der sekundären Wiederbeleuchtung beruht und welche im nachstehenden Artikel beschrieben wird¹⁾. Es stellte sich heraus, dass die spektrale Durchlässigkeit der Augapfelwand übereinstimmt mit der des Oxy-haemoglobins.

9. *Einflusz der diaskleralen Beleuchtung und Wiederbeleuchtung auf die Farbenempfindung.*

Bei seitlicher Beleuchtung nur eines Auges wird der Farbeindruck beider Augen different, besonders deutlich bei nicht gesättigten Farben. Die Farbänderungen überdauern die Blenddauer. Im Farbdreieck eingetragen, konvergieren sie nach dem Blau und sind zu interpretieren als eine ungefähr gleichgrosse Verringerung der Grundempfindlichkeit für Rot und Grün.

Die sekundären Komponenten bewirken demnach eine farbige Verstimung der Netzhaut, welche bei der Farbenempfindung eine wichtige Rolle spielt. Es soll auch da zwischen der farbenabhängigen Änderung der Adaptationslage und der farbigen Wiederbeleuchtung (sowohl sekundäre wie primäre) unterschieden werden.

10. *Zusammenfassung.*

1. Die Blendung nimmt mit zunehmendem Blendwinkel stark ab, erreicht aber auch bei sehr grossem Winkel nicht den Wert 0.
2. Zwischen Blendlichtstärke und Blendung besteht die Beziehung :

$$V = a I^{0.7}.$$

3. Bei der peripheren Blendung spielt die diasklerale Beleuchtung eine sehr wichtige Rolle.

4. Es wird eine **primäre** und eine **sekundäre** Blendung unterschieden.

5. Bei $\varphi = 25^\circ$ ist die primäre Blendung maximal bei blauem, die sekundäre maximal bei rotem Blendlicht.

6. Bei $\varphi = 25^\circ$ ist der prozentuelle Anteil der primären Blendung auch maximal bei blauem, der sekundäre Anteil auch maximal bei rotem Licht.

7. Die Wirkung von Blendlichtern muss unterteilt werden in eine adaptive und eine verschleiernde.

¹⁾ SCHOUTEN. Proc. Kon. Ak. Wet. 1934.

8. Die sekundäre Blendung verursacht eine farbige Verstimmung, welche den Farbeindruck mitbestimmt.

9. Mit diesen Umständen muss man rechnen bei der Anlage von Raumbeleuchtungen, insbesondere in Räumen, in denen Wert auf der Farbeindruck gelegt wird.

Zum Schlusz möchte ich Herrn Prof. L. S. ORNSTEIN meinen verbindlichsten Dank aussprechen für die Anregung zu den beiden Arbeiten und Herrn Dr. F. P. FISCHER für sein stetiges Interesse und für die Durchlesung der Manuskripte.

Physiology. — Eine entoptische Methode zur Bestimmung der spektralen Durchlässigkeit der Augapfelwand. Von J. F. SCHOUTEN. (Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Universität Utrecht.) (Communicated by Prof. L. S. ORNSTEIN.)

(Communicated at the meeting of September 29, 1934).

1. Problemstellung und Methodik.

Bei Untersuchungen über die Blendung stellte sich heraus, dass die Lichtdurchlässigkeit der Lederhaut des Auges von grossem Einfluss ist, wie im vorhergehenden Artikel auseinander gesetzt wurde. In diesem Zusammenhang sei nochmals hervorgehoben, dass dieser Einfluss bei rotem Licht am grössten ist. Es schien deshalb wünschenswert, die Lichtdurchlässigkeit der Augapfelwand am lebenden Auge zu messen. Zu diesem Zwecke sahen wir uns vor die Aufgabe gestellt die Helligkeit jenes Netzhautbezirkes zu bestimmen, welcher unter dem beleuchteten Lederhautbezirk liegt. Man kann auf dreierlei Weise vorgehen :

a. Die direkte objektive Methode.

Man misst die Lichtmenge, die von dem beleuchteten Netzhautbezirk durch die Pupille nach aussen tritt.

b. Die indirekte objektive Methode.

Man misst die Lichtmenge, die von einem wiederbeleuchteten Netzhautbezirk nach aussen tritt. Bei dieser Methode misst man aber das Produkt aus der Lichtdurchlässigkeit der Augapfelwand und dem Reflexionsvermögen des Fundus.

c. Die entoptische Methode.

Man misst die Helligkeit des eigenen Gesichtsfeldes, welches durch die Wiederbeleuchtung homogen aufleuchtet.

Die entoptische Methode wurde näher ausgearbeitet, weil sie neben dem Vorteil grosser Lichtausbeute die Möglichkeit bot einige für die Analyse der Blendung wichtige entoptische Erscheinungen zu studieren.

2. Apparatur. (Siehe Figur 1.)

Das Licht einer Bandlampe L wird durch einen Monochromator M geschickt. Der Austrittsspalt wird mittels einer Linse auf dem Graukeil G abgebildet. Dieses Bild wird mittels einer zweiten Linse verkleinert auf der

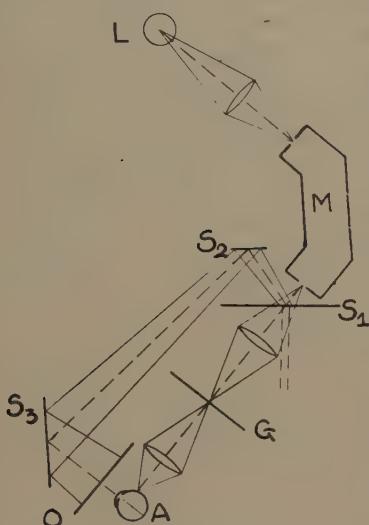


Fig. 1.

Lederhaut des Beobachterauges A wiederum abgebildet, und zwar 13 bzw. 15 mm vom Hornhautscheitel. Im Lichtweg in der Nähe des Austrittsspaltes befindet sich ein rotierender Spiegel S_1 , dessen Spiegelbelag in der einen Hälfte entfernt war, sodass bei seiner Rotation der „sklerale“ Lichtweg periodisch unterbrochen wurde. Das von dem Spiegel S_1 dann reflektierte Licht wurde mit Hilfe einiger Spiegel S_2 und S_3 auf ein Opalineglas O geworfen, welches sich einige cm vor dem Beobachterauge befand. Rotierte der Spiegel S_1 , dann wurde einmal die Lederhaut beleuchtet und infolge der Lichtdurchlässigkeit derselben und der Wiederbeleuchtung das Gesichtsfeld homogen aufgehellt, das andere Mal das Opalineglas homogen beleuchtet, wo-

durch das Gesichtsfeld wiederum homogen aufgehellt wurde. Das Opalineglas wurde so aufgestellt und beleuchtet, dass das hierdurch hell erscheinende Gesichtsfeld möglichst gross wurde und somit in beiden Fällen die Gesichtsfelder möglichst identisch erschienen. Die Versuchsperson sieht also die beiden Helligkeiten unmittelbar aufeinander folgen.

Da die Lichtdurchlässigkeit der Augapfelwand in verschiedenen Breitkreisen stark verschieden ist, musste dafür gesorgt werden, dass Kopf und Auge des Beobachters bis auf Bruchteile eines Millimeters ihre Lage im Raum behielten. Die Fixation des Kopfes wurde mittels einer Beissbrettvorrichtung, die des Auges durch ein Fixierzeichen auf dem Opalineglas gesichert.

3. Der Versuch.

Nachdem die Versuchsperson Kopf und Auge fixiert hatte, wurde der Monochromator auf eine bestimmte Wellenlänge eingestellt, der Spiegel S_1 in Rotation versetzt. Die Versuchsperson hatte die Aufgabe mittels des Graukeils die Helligkeit des „skleralen“ Lichtweges so lange zu variieren, bis die beiden Helligkeiten subjektiv gleich erschienen. Die dazu benötigte Abschwächung durch den Graukeil ist ein Mass für die Lichtdurchlässigkeit der Augapfelwand.

4. Die entoptischen Erscheinungen.

Trifft Licht vom „skleralen“ Lichtweg das Auge, so erscheint das

Gesichtsfeld im ersten Augenblick viel heller als unmittelbar danach. Leuchtet das Opalineglas auf, so ist nichts derartiges zu sehen. Das Opalineglas erscheint immer gleich hell und homogen. Homogen erscheint im ersten Fall das Gesichtsfeld erst dann, wann seine ursprüngliche Helligkeit sich vermindert hat. Im ersten Augenblick nämlich taucht die PURKINJE'sche Aderfigur, dunkel und scharf, auf und verschwindet mit dem Dunklerwerden des Gesichtsfeldes. Diese Erscheinung währt höchstens ein Zehntelsekunde. Bei einer Periode von einer halben Sekunde ereignet sich immer wieder dasselbe. Der Wechsel der Erscheinungen, der einen Wechsel der Empfindlichkeit anzeigen, am besten charakterisiert durch die Worte, „Ermüdung“ und „Erholung“, geht also sehr rasch vor sich und so stellt sich die ursprüngliche Empfindlichkeit immer wieder her. In der Figur 2 ist schematisch der Verlauf der subjektiven Helligkeit als Funktion der Zeit dargestellt.

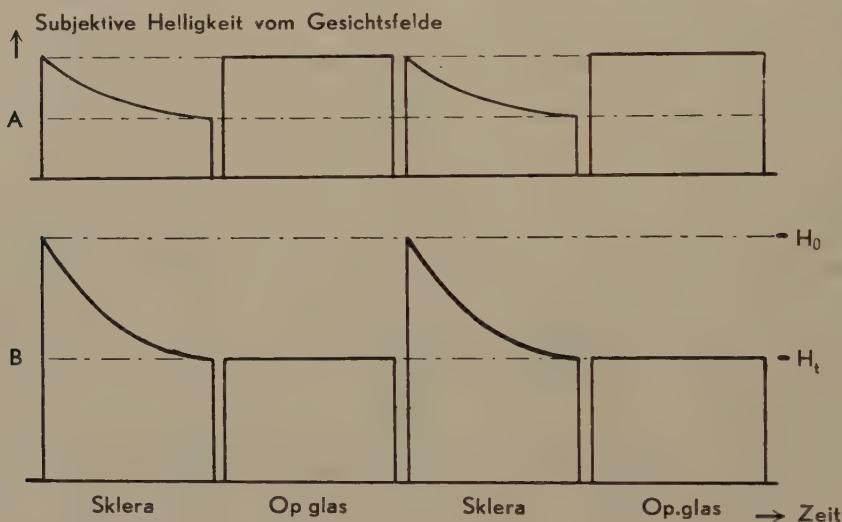


Fig. 2.

Die beiden Möglichkeiten einer Messung gehen aus 2a und 2b klar hervor. Die ursprüngliche Helligkeit, Figur 2b, nennen wir H_0 , die restierende Helligkeit, Figur 2b, H_t . Die Erscheinung der Helligkeitsänderung ist am deutlichsten bei grünem, weniger deutlich bei rotem und kaum merkbar bei blauem Licht, sie ist umso deutlicher, je weiter vom Hornhautscheitel der „sklerale“ Lichtweg auf die Lederhaut trifft. Bei grünem Licht erscheint das Opalineglas gelblichgrün, das Gesichtsfeld der diaskleralen Beleuchtung dagegen bläulichgrün. Dies erschwert die Einstellung in hohem Masse.

5. Messungen.

Die ersten Messungen wurden ausgeführt bei einem Abstand von 15 mm des beleuchteten Lederhautbezirkes vom Hornhautscheitel. In diesem Gebiet ist die Lichtdurchlässigkeit gross und die Helligkeitsänderung sehr

deutlich. Die Periode betrug eine halbe Sekunde, die Dauer einer Phase also ein Viertel Sekunde. Das Resultat ist in Figur 3 dargestellt. Die Kurve für die Werte von H_0 durchläuft zwei ausgesprochene Maxima, nämlich eines bei $\lambda = 6200 \text{ \AA}$, das andere bei $\lambda = 5300 \text{ \AA}$, sie hat ein Minimum bei $\lambda = 5800 \text{ \AA}$ und fällt nach Blau stark ab. Die Kurve für die Werte von H_t liegt tiefer, das zweite Maximum ist nach dem Blau verschoben. Als Mass für die Lichtdurchlässigkeit der Augapfelwand kommt nur die Kurve für die Werte von H_0 in Betracht. Diese Kurve verläuft qualitativ wie die Durchlässigkeit des Oxyhämoglobins, die in Figur 4 dargestellt ist. Auf die Bedeutung dieser Tatsache ist im vorstehenden Artikel verwiesen worden.

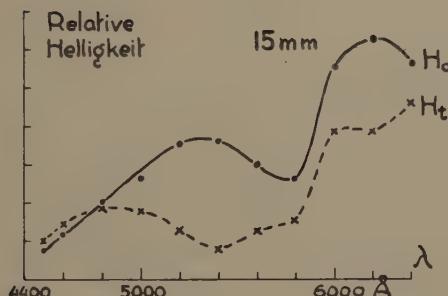


Fig. 3.

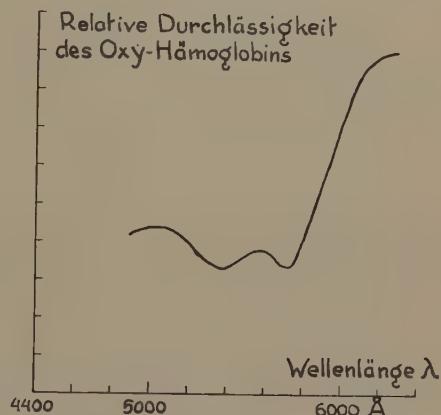


Fig. 4.

In Figur 5 ist dargestellt der Verlauf des Quotienten $\frac{H_0}{H_t}$, welcher die Empfindlichkeitsänderung des Auges bedeutet. Diese Kurve zeigt ein starkes Maximum bei $\lambda = 5400 \text{ \AA}$, sie nimmt nach beiden Seiten des Spektrums rasch ab, nach Blau sogar bis zum Wert 1. Dies stimmt vollkommen überein mit der entoptischen Wahrnehmung.

Weitere Messungen wurden ausgeführt bei einem Abstand von 13 mm. Man ist hier in einem Gebiet kleinerer Lichtdurchlässigkeit. Die Hellig-

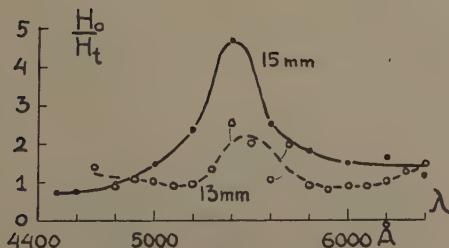


Fig. 5.

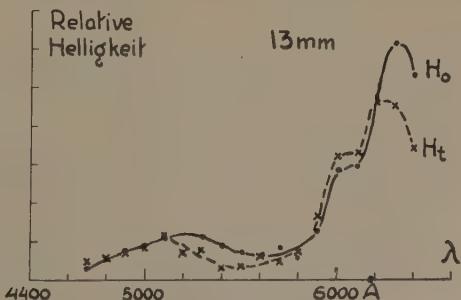


Fig. 6.

keitsänderung ist hier nur im Grün deutlich. Die Periode betrug bei diesen Versuchen 1.4 Sekunden. Wir haben eine längere Periode gewählt, weil die Beobachtung hierdurch erleichtert wurde und wir einen Einfluss der Periodenverlängerung nicht nachweisen konnten. Die Resultate sind wiedergegeben in Figur 6. Die Kurven der Werte für H_0 und H_t zeigen eine stärkere Abhängigkeit von der Wellenlänge als die entsprechenden Kurven der Figur 3. Unterstellte man, dass die spektrale Abhängigkeit allein durch den Blutfarbstoff verursacht wird und vernachlässigt man die sicher bestehende spektrale Abhängigkeit der Lichtdurchlässigkeit der Gewebe der Aufapfelwand, so ergäben unsere Messungen, dass beim Abstand von 13 mm eine dickere Blutschicht durchleuchtet wird. Das ist in der Tat der Fall. 14 mm vom Hornhautscheitel liegt nämlich die Ora serrata, hier endigen die Aderhautkapillaren, hornhautwärts von diesen liegen dickere Blutgefäße, z.B. bei 13 mm, in der Richtung gegen den Äquator des Auges, z.B. bei 15 mm liegen nur die Aderhautkapillaren, die in dieser Gegend noch sehr dünn sind.

Figur 6 zeigt ferner, dass die H_0 und H_t -Werte fast genau zusammenfallen, ihr Quotient, in Figur 5 als gestrichelte Kurve gezeichnet, hat aber ein Maximum bei $\lambda = 5500 \text{ \AA}$. Auch dies stimmt mit der entoptischen Wahrnehmung überein, die Empfindlichkeit ändert sich also viel weniger.

Die entoptische Methode erlaubt auch die Bestimmung der Durchlässigkeit in absolutem Mass. Einstweilen haben wir diese Bestimmung noch nicht durchgeführt, daher sind die beiden Figuren 3 und 6 nur qualitativ miteinander zu vergleichen.

Die entoptische Methode erlaubt ferner die Abhängigkeit der Empfindlichkeit des Auges von der *Art* und dem *Ort* der Beleuchtung zu studieren und den bedeutsamen Einfluss der Netzhautperipherie qualitativ und quantitativ zu erfassen.

Zum Schluss möchte ich Frl. J. G. EIJMERS herzlich danken für ihre werte Mithilfe bei den Versuchen.

Mathematics. — Electromagnetism, independent of metrical geometry.

1. *The foundations.* By D. VAN DANTZIG. (Communicated by Prof. J. A. SCHOUTEN).

(Communicated at the meeting of September 29, 1934).

§ 1. *Introduction.*

It has been detected by E. CUNNINGHAM¹⁾ and H. BATEMAN¹⁾, that MAXWELL's equations are invariant, not only under the LORENTZ-group, but also under the still wider group of conformal transformations of space-time. It has been shown recently by J. A. SCHOUTEN and J. HAANTJES²⁾, that this fact may be understood in the following way: in order to write down the equations in a form, invariant under arbitrary transformations of coordinates in space-time, it is sufficient to adjoin, instead of the fundamental tensor g_{ij} , its density $g_{ij} = g^{-1/4} g_{ij}$, where $g = \det(g_{ij})$. As a generalisation of the results of SCHOUTEN and HAANTJES I have found³⁾ that the equations are independent of metric (either RIEMANNIAN or conformal) altogether.

This is to be understood in the following sense: in the ordinary theory we need: 1^o. quantities characterising the metric (viz. g_{ij} or g_{ij}), 2^o. quantities characterising matter (viz. permeability and dielectricity; in the general case of anisotropic matter they are given each by a tensor in three dimensions); it is possible, however, to avoid the first kind of quantities and to make use of quantities only, which characterise matter⁴⁾ (of course aside the quantities, characterising the electromagnetic field itself). This possibility should be considered, not as a merely formal, but as a principal fact. Indeed, the notion of metric is a very complicated one: it requires measurements with clocks and scales, generally with *rigid* bodies, which are themselves things of extreme complexity. Hence it seems undesirable to take the notion of a metric as a fundament, also of phenomena which are much simpler and

¹⁾ E. CUNNINGHAM, Proc. London Math. Soc. **8** (1910) 77—98.

H. BATEMAN, ibidem **8** (1910) 223—264; 469—488; **21** (1920) 256—270.

Compare also E. BESSEL—HAGEN, Ueber die Erhaltungssätze der Elektrodynamik, Math. Ann. **84** (1920) 258—276.

²⁾ J. A. SCHOUTEN and J. HAANTJES, Ueber die konforminvariante Gestalt der MAXWELLSchen Gleichungen und der elektromagnetischen Impuls-Energiegleichungen; Physica **1** (1934) 869—872.

³⁾ D. VAN DANTZIG, The fundamental equations of electromagnetism, independent of metrical geometry. To appear in the Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.

⁴⁾ This word is to be understood in the sense of "environment", and will include the so-called free ether.

independent of it. I might state as a principle, or rather as a program: *to formulate the fundamental laws of physics* (not only of electromagnetism, but also of the material waves!) *in a form, independent of metrical geometry*. Metric should turn out finally to be a system of some statistical mean values of certain *physical* quantities. This point of view is entirely different from almost all recent theories which try to unify matter, gravitation and electromagnetism, which all take some kind of metric¹⁾ as a fundament and try to deduce electromagnetism from it²⁾.

Nevertheless I believe that the point of view proposed above might be preferable to those other ones in more than one respect. Though, of course, an abstract (fourdimensional) space remains the mathematical background of the theory (at least as far as *classical* mechanics are concerned), each *special* kind of geometry has to become an *a posteriori* property of the physical quantities. Moreover metrical geometry has seduced mathematicians to introduce several kinds of connections.

A connection, however, is an always somewhat arbitrary method of linking up quantities in different points in space-time³⁾; choosing a special connection in order to express the equations of physics in an invariant way is a process of quite the same nature as choosing a special system of coordinates, viz. a mathematical ("formal") act. Hence I think it to be quite important, that in our theory *all equations which occur are "naturally" invariant*, under *arbitrary* transformations of coordinates⁴⁾, all differential operators being gradients of scalars, rotations of covariant

1) Not necessarily RIEMANNian, but e.g. also projective.

2) Comp. e.g. the different unified field theories of

TH. KALUZA, Sitzungsber. Pr. Ak. (1921) 966—972; comp. also O. KLEIN, ZS. f. Ph. **37** (1926) 895—906; **46** (1927) 188—208; H. MANDEL, ZS. f. Ph. **39** (1926) 136—145; **45** (1927) 285—306; **49** (1928) 697—704.

H. WEYL, Raum, Zeit, Materie, Berlin, J. SPRINGER (1923);

D. J. STRUIK and O. WIENER, Jn. of Math. and Ph. **7** (1927) 1—23.

A. EINSTEIN, Sitzungsber. Pr. Ak. (1928) 217—221; 224—227; (1929) 2—7; 156—159. Comp. also T. Y. THOMAS, Proc. Nat. Ac. Sc. **16** (1930) 761—776; 830—835; **17** (1931) 48—58; 111—119; 199—210; 325—329.

O. VEBLEN and B. HOFFMANN, Phys. Review (2) **36** (1930) 810—822; comp. also O. VEBLEN, Projektive Relativitätstheorie, Berlin, J. SPRINGER (1933).

A. EINSTEIN and W. MAYER, Sitzungsber. Pr. Ak. (1931) 541—557; (1932) 130—137. C. LANCZOS, ZS. f. Ph. **73** (1931) 147—168; Ph. Rev. (2) **39** (1932) 716—736.

J. A. SCHOUTEN and D. VAN DANTZIG, ZS. f. Ph. **78** (1932) 639—667; Ann. of Math. (2) **34** (1933) 271—312. Comp. also J. A. SCHOUTEN, Ann. de l'Inst. HENRI POINCARÉ (1934); W. PAULI, Ann. der Ph. **18** (1933) 305—372.

3) Comp. D. VAN DANTZIG, Die Wiederholung des MICHELSON-Versuchs und die Relativitätstheorie, Math. Ann. **96** (1926) 261—283, in particular § 7, Metrik und Physik.

4) We will, however, always suppose the coordinates to be holonomic; with respect to anholonomic coordinates the equations may be formulated with the aid of the "object of anholonomy" (Comp. e.g. J. A. SCHOUTEN and D. J. STRUIK, Einf. in die neueren Meth. der Diff. Geom. 2e Aufl. Vol. **1**, Noordhoff Groningen (1935) which also is independent of any connection. The equations only become somewhat less simple.

p -vectors, divergences of contravariant p -vector-densities of weight +1, etc. ¹⁾ ²⁾. This is of special interest for the conservation-laws.

The ordinary "conservation-law" $\nabla_j T_i^j = 0$ is no such law at all, but only a formal generalisation of such a law. Indeed it cannot be expressed in an integral form, except by the aid of special coordinates ³⁾.

§ 2. MAXWELL's equations ⁴⁾.

An ordinary vector in ordinary Euclidian space can be interpreted not only as a covariant or as a contravariant vector, but also as a co- or contravariant bivector or as a co- or contravariant vector- or bivector-density. Now if we wish to write MAXWELL's equations, which we will use in their integral form

$$\left. \begin{aligned} \text{I} \quad & \int \bar{H} \cdot \bar{ds} - \frac{1}{c} \iint \dot{\bar{D}} \cdot \bar{d\sigma} = \frac{1}{c} \iint \bar{I} \cdot \bar{d\sigma}; \quad *) \\ & \iint \bar{D} \cdot \bar{d\sigma} = \iiint \varrho \, d\mathfrak{S} \\ \text{II} \quad & \int \bar{E} \cdot \bar{ds} + \frac{1}{c} \iint \dot{\bar{B}} \cdot \bar{d\sigma} = 0; \quad \iint \bar{B} \cdot \bar{d\sigma} = 0, \end{aligned} \right\} \quad \dots \quad (1)$$

without metric, all scalar products must become transvections. Moreover all integrands must be scalars, as a vector e.g. cannot be integrated without a connection existing. Now in any case the line-element \bar{ds} is a contravariant vector $d\xi^a$ ($a, b, \dots, g = 1, 2, 3; \xi^a = x, y, z$), the surface-element $\bar{d\sigma}$ is a contravariant bivector $d\sigma^{ab} = 2 \frac{\partial \xi^{[a}}{\partial u} \frac{\partial \xi^{b]}}{\partial v} du dv$ where u, v are arbitrary GAUSSIAN coordinates on the surface, and the volume-element $d\mathfrak{S}$ is a contravariant trivector dS^{abc} . Hence \bar{H} and \bar{E} must be covariant vectors H_a, E_a ; \bar{B}, \bar{D} and \bar{I} covariant bivectors B_{ab}, D_{ab}, I_{ab} ⁵⁾ and ϱ a covariant trivector ϱ_{abc} . We might only by the aid of the trivector-densities of weight ± 1 $\mathfrak{e}^{abc}, \mathfrak{e}'_{abc}$, defined by $\mathfrak{e}^{123} = +1, \mathfrak{e}'_{123} = +1$, make from each covariant bivector a contravariant vector-density of weight +1, etc. We will use these (somewhat arbitrarily) to write \bar{H} as a contravariant bivector-density, \bar{D} and \bar{I} as contravariant vector-densities, ϱ as

¹⁾ It might be of interest that also LAPLACE's operator is such a natural invariant, viz. $\mathfrak{g}^{-1/2} \partial_j \mathfrak{g}^{ij} \partial_i$, where $\mathfrak{g}^{ij} = \mathfrak{g}^{1/2} g^{ij}$, if it works on a scalar.

²⁾ They may all be expressed by means of "exterior derivatives". See E. CARTAN, *Leçons sur les invariants intégraux*, Paris, GAUTHIER-VILLARS, 1922.

³⁾ Comp. e.g. W. PAULI, *Relativitätstheorie*, Enz. Math. Wiss. 5, (2) Art. 19 (1920) 539–775, in particular Nr. 21 p. 611; A. E. EDDINGTON, *The Mathematical Theory of Relativity*, Cambridge 2nd ed. (1924) p. 135–136.

⁴⁾ This § contains mainly a short extract of the paper, mentioned in note ³⁾ on page 521.

⁵⁾ Vectors are denoted by letters with a line above them.

⁵⁾ A covariant bivector is represented geometrically by a cylindrical tube with a sense of rotation around it; for B_{ab} these tubes form the well-known magnetic force-tubes.

a scalar-density (all of weight +1). In the *differential* equations corresponding to (1) all derivatives then become "natural" ones, i.e. generally covariant under arbitrary holonomic transformations and independent of any connection:

$$\left. \begin{array}{l} \text{I} \quad \partial_b \mathfrak{H}^{ab} - \frac{1}{c} \dot{\mathfrak{D}}^a = \frac{1}{c} \mathfrak{J}^a; \quad \partial_c \mathfrak{D}^c = \varrho; {}^1) \\ \text{II} \quad 2\partial_{[b} E_{a]} + \frac{1}{c} \dot{B}_{ba} = 0; \quad \partial_{[c} B_{ba]} = 0 \end{array} \right\} \quad \dots \quad (2)$$

We may write the equations in fourdimensional form by putting

$$\begin{aligned} \bar{E} &= (F_{14}, F_{24}, F_{34}); \quad \bar{B} = (F_{23}, F_{31}, F_{12}); \quad \bar{H} = (H_{14}, H_{24}, H_{34}) = \\ &= (\mathfrak{H}^{23}, \mathfrak{H}^{31}, \mathfrak{H}^{12}); \quad -\bar{D} = (H_{23}, H_{31}, H_{12}) = (\mathfrak{H}^{14}, \mathfrak{H}^{24}, \mathfrak{H}^{34}); \\ \frac{1}{c} \bar{I} &= (-s_{234}, -s_{314}, -s_{124}) = (\mathfrak{s}^1, \mathfrak{s}^2, \mathfrak{s}^3); \\ \varrho &= s_{123} = \mathfrak{s}^4. \end{aligned} \quad \left. \right\} \quad (3)$$

Here the indices have been raised and lowered by means of the quadrivector-densities of weight ± 1 \mathfrak{G}^{hijk} , \mathfrak{G}'_{hijk} , ($h, i, \dots, m = 1, 2, 3, 4$), defined by $\mathfrak{G}^{1234} = \mathfrak{G}'_{1234} = +1$; transvections are always performed over the *last* indices of \mathfrak{G}_{hijk} or over the *first* ones of \mathfrak{G}^{hijk} ; p -fold transvections must always be preceded by a factor $\frac{1}{p!}$, e.g.

$$\left. \begin{array}{l} \mathfrak{H}^{ij} = \frac{1}{2!} H_{kl} \mathfrak{G}^{kl}{}^{ij}; \quad H_{ij} = \frac{1}{2!} \mathfrak{G}'_{ijkl} \mathfrak{H}^{kl} {}^2) \\ \mathfrak{s}^i = \frac{1}{3!} s_{jkl} \mathfrak{G}^{jkl}{}^i; \quad s_{ijk} = \mathfrak{G}'_{ijkl} \mathfrak{s}^l \end{array} \right\} \quad \dots \quad (4)$$

Then the equations (2) become

$$\text{I} \quad \partial_j \mathfrak{H}^{ij} = \mathfrak{s}^i; \quad \text{II} \quad \partial_{[k} F_{j]l} = 0. {}^3) \quad \dots \quad (5)$$

§ 3. The linking equations. Special case.

It is well known that the linking equations of MAXWELL's theory

$$\bar{B} = \mu \bar{H}, \quad \bar{D} = \varepsilon \bar{E}. \quad \dots \quad (6)$$

¹⁾ ∂_c is an abbreviation for $\partial/\partial \xi^c$, etc.

$$\partial_{[b} E_{a]} = \frac{1}{2} (\partial_b E_a - \partial_a E_b)$$

²⁾ Note that in the ordinary theory \mathfrak{F}^{ij} would be written for our \mathfrak{H}^{ij} and vice-versa. We identify the bivector-density \mathfrak{H}^{ij} with the bivector H_{ij} , because the relation between them is independent of metric or a unit of volume or anything; in the ordinary theory these quantities would be called orthogonal to each other.

³⁾ $u_{[i} v_j w_{k]}$ is an abbreviation for $\frac{1}{6} (u_i v_j w_k + u_j v_k w_i + u_k v_i w_j - u_k v_j w_i - u_j v_i w_k - u_i v_k w_j)$, etc. ("alternating part" of $u_i v_j w_k$).

may be brought into a fourdimensional invariant form, viz.

$$\left. \begin{aligned} v_j (\mathfrak{H}^{ij} - \varepsilon g^{ik} g^{jl} F_{kl}) &= 0 \\ v_{[h} (F_{j]i} - \mu g_{j[k} g_{l]i} \mathfrak{H}^{kl}) &= 0 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots \quad (7)$$

This form, however, expresses only a formal invariance, not an independence of the motion of matter which is expressed by the vector v_i ; they hold only 1. if all points of the moving matter have the same velocity v_i , 2. if matter is isotropic in its restsystem. Now, isotropy is a metrical property and cannot occur in our theory. Hence we must formulate the equations (6) for anisotropic bodies also. Especially we cannot accept LORENTZ' theory which requires the equations (6) to hold in the free ether with $\mu = \varepsilon = 1$; these conditions depend essentially on metric²⁾.

Then they express the fact that \bar{B} and \bar{E} are linearly dependent of \bar{H} and \bar{D} respectively

$$\mathfrak{B}^a = \mu^{ab} H_b, \quad E_a = \eta_{ab} \mathfrak{D}^b. \quad \dots \dots \dots \quad (8)$$

Hence for moving bodies \bar{B} and \bar{E} will depend linearly on \bar{H} and \bar{D} together:

$$F_{ij} = \frac{1}{2} \eta_{ijkl} \mathfrak{H}^{kl} \quad \dots \dots \dots \quad (9)$$

so that "matter" is characterised by the bivectortensor-density of weight -1 η_{ijkl} . From the well-known property of symmetry of μ^{ab} and η_{ab} follow the identities

$$\left. \begin{aligned} \eta_{ijkl} &= \eta_{[ij]kl} = \eta_{ij[kl]} \\ \eta_{[ijk]l} &= 0 \quad \eta_{ijkl} = \eta_{klji} \end{aligned} \right\} \quad \dots \dots \dots \quad (10)$$

In the special case, when matter is isotropic, η_{ijkl} splits up into the system of minors of degree 2 of a tensor-density m_{ij} :

$$\eta_{ijkl} = m_{ik} m_{jl} - m_{il} m_{jk} \quad \dots \dots \dots \quad (11)$$

where $m_{ab} = \sqrt{\mu} a_{ab} (-\alpha)^{-1/2}$, $m_{44} = 1/(-\alpha)^{1/2} \varepsilon \sqrt{\mu}$; a_{ab} is the fundamental tensor of space and is taken negative definite; $\alpha = \det(a_{ab})$. Especially in free ether $m_{ij} = g_{ij}$. Of course equation (11) is not sufficient for isotropy, a notion which cannot be formulated without the aid of g_{ij} ; it expresses only the property that the ellipsoids of permeability and of dielectricity have parallel and proportional axes.

1) The $||$ on both sides of the index k mean, that this index does not participate in the alternating process.

2) The idea of making a principal (not only phenomenological) difference between the \bar{B} , \bar{E} and \bar{H} , \bar{D} was proposed by G. MIE, Ann. der Ph. 37 (1912) 511—534; 39 (1912) 1—40; 40 (1913) 1—66.

Recently M. BORN has constructed a theory reposing on the same idea (though it starts from quite an other principle than ours, viz. avoiding the infinite self-energy of an electron, and makes use of RIEMANNian metrics). Comp. M. BORN and L. INFELD, Foundations of the new field theory, Proc. Royal Soc. A 144 (1934) 425—451.

Mathematics. — Electromagnetism independent of metrical geometry.

2. *Variational principles and further generalisation of the theory.*

By D. VAN DANTZIG. (Communicated by Prof. H. KRAMERS).

(Communicated at the meeting of September 29, 1934).

§ 1. *Variational principles.*

Instead of MAXWELL's equations (*EM1* (5)¹⁾) I will further use the equations

$$\text{I} \quad \mathfrak{s}^i = \partial_j \mathfrak{H}^{ij}, \quad \text{II} \quad F_{ij} = 2 \partial_{[i} \varphi_{j]} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (1)$$

where the potentials φ_i ($-\varphi_4 = \varphi$ = electric potential, $\bar{A} = (\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)$ = magnetic potential vector, so that $\bar{E} = -\text{grad } \varphi - \frac{1}{c} \dot{\bar{A}}$, $\bar{B} = \text{rot } \bar{A}$) have been introduced. The formal analogy between the two equations (1) is made evident, if the first of them is brought into the form, equivalent with it,

$$s_{ijk} = -3 \partial_{[i} H_{jk]} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (2)$$

($H_{ij} = \frac{1}{2} \mathfrak{G}'_{ijkl} \mathfrak{H}^{kl}$). Hence, whereas F_{ij} and s_{ijk} are wholly determined, φ_i is only determined but for the gradient of a scalar and H_{ij} but for the rotation of a covariant vector (hence \mathfrak{H}^{ij} is determined but for the divergence of a contravariant trivector density).

Now let \mathfrak{W} be an arbitrary function (scalar density of weight 1) of the φ_i and the $\partial_{[i} \varphi_{j]}$, and let us define F_{ij} by (1, II), \mathfrak{H}^{ij} and \mathfrak{s}^i by

$$\mathfrak{H}^{ij} = \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial F_{ij}}, \quad \mathfrak{s}^i = -\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \varphi_i} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (3)$$

The variation of the integral

$$W = \int^4 \mathfrak{W} d\Sigma^2 \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (4)$$

gives

$$\delta \mathfrak{W} = \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \varphi_i} \delta \varphi_i + \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial (\partial_i \varphi_j)} \delta \partial_j \varphi_i = -\mathfrak{s}^i \delta \varphi_i + \mathfrak{H}^{ji} \partial_j \delta \varphi_i$$

because $\partial \mathfrak{W} / \partial (\partial_i \varphi_j) = -\partial \mathfrak{W} / \partial (\partial_j \varphi_i) = \partial \mathfrak{W} / \partial F_{ij}$ as only the *alternated* part of $\partial_i \varphi_j$ occurs in \mathfrak{W} . Hence

$$\delta \mathfrak{W} = \partial_j (\mathfrak{H}^{ji} \delta \varphi_i) + (-\mathfrak{s}^i - \partial_j \mathfrak{H}^{ji}) \delta \varphi_i.$$

¹⁾ Cf. D. VAN DANTZIG, Electromagnetism independent of metrical geometry. 1. The foundations, these Proceedings 37, (1934) 521—525, abbreviated as *EM1*.

²⁾ \int^4 is an abbreviation for $\iiint \int$; $d\Sigma$ is the fourdimensional volume-element (density of weight — 1).

Hence $\delta W=0$ leads to (1, I), whereas (1, II) has been used as a definition.

Another variational principle exists which leads to (1, II), if (1, I) is assumed. Indeed let now \mathfrak{W} be an arbitrary function of the \mathfrak{H}^{ij} and the \mathfrak{s}^i , the latter being defined by (1, I) (and *not* of the φ_i, F_{ij}) and let us define F_{ij}, φ_i by

$$F_{ij} = \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{H}^{ij}} \quad \varphi_i = -\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{s}^i} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (5)$$

Then we have because of

$$\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial (\partial_k \mathfrak{H}^{ji})} = 2 A_{[i}^k \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{s}^j]} = -2 A_{[i}^k \varphi_{j]} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (6)$$

(which equation is a consequence of the fact that $\partial_k \mathfrak{H}^{ji}$ does only occur in \mathfrak{W} in the combination $\partial_i \mathfrak{H}^{ij}$):

$$\begin{aligned} \delta \mathfrak{W} &= \frac{1}{2} \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{H}^{ij}} \delta \mathfrak{H}^{ij} + \frac{1}{2} \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial (\partial_k \mathfrak{H}^{ji})} \delta (\partial_k \mathfrak{H}^{ji}) = \\ &= \frac{1}{2} F_{ij} \delta \mathfrak{H}^{ij} - A_{[i}^k \varphi_{j]} \partial_k \delta \mathfrak{H}^{ji} = \\ &= \partial_k (\varphi_i \delta \mathfrak{H}^{ki}) + \frac{1}{2} (F_{ij} - 2 \partial_{[i} \varphi_{j]}) \delta \mathfrak{H}^{ij} \end{aligned}$$

so that $\delta W=0$ leads to (1, II).

Hence we have a full parallelism between the F_{ij} and the s_{ijk} and between the \mathfrak{H}^{ij} and the $-\varphi_i$ ¹)²).

¹⁾ This parallelism may be brought into evidence by the use of a five-dimensional formalism, which greatly simplifies the calculations. This may be done in two ways. By the first method equations (1, I, II) take the forms

$$\text{I} \quad \partial_\mu \mathcal{A}^{\lambda\mu} = 0, \quad \text{II} \quad \partial_{[\nu} \mathcal{F}_{\mu\lambda]} = 0;$$

by the second method they are taken together into one equation of the form

$$\mathcal{F}_{\nu\mu\lambda} = 3 \partial_{[\nu} \mathcal{A}_{\mu\lambda]}.$$

($\alpha, \lambda, \mu, \nu = 1, 2, 3, 4, 5$). I will, however, not yet make much use of these formalisms, because until now the fifth coordinate seems to have only a formal significance.

²⁾ Hence we may compare the electromechanical quantities in two ways with the mechanical quantities

$$\begin{array}{lll} q^\alpha \longleftrightarrow \varphi^i & \text{or} & q^\alpha \longleftrightarrow \mathfrak{H}^{ij} \\ \dot{q}^\alpha \longleftrightarrow F_{ji} & " & \dot{q}^\alpha \longleftrightarrow \mathfrak{s}^i \\ p_\alpha \longleftrightarrow \mathfrak{H}^{ji} & " & p_\alpha \longleftrightarrow \varphi_i \\ k_\alpha \longleftrightarrow \mathfrak{s}^i & " & k_\alpha \longleftrightarrow F_{ji} \\ (k_\alpha = \dot{p}_\alpha) & & \end{array}$$

In the latter case the corresponding quantities are also physically analogous, \mathfrak{s}^j being related to the velocity and F_{ij} to the forces. Hence we will prefer to work with the second variational principle: the physical meaning of the analogy between the \mathfrak{H}^{ij} and the φ_i with the q^α and the p_α will be shown later.

In the important special case, when \mathfrak{W} is (in the first case) *homogeneous of degree 2* (but not necessarily quadratic!) in the φ_i and F_{ij} together or (in the second case) homogeneous of degree 2 in the \mathfrak{H}^{ij} and the \mathfrak{s}^i together, we find from EULER's condition for homogeneous functions

$$2\mathfrak{W} = \frac{1}{2} F_{ij} \mathfrak{H}^{ij} - \varphi_i \mathfrak{s}^i \quad \dots \dots \dots \quad (7)$$

It is remarkable that in this case \mathfrak{W} itself is a divergence:

$$2\mathfrak{W} = \partial_i \mathfrak{H}^{ij} \varphi_j \quad \dots \dots \dots \quad (8)$$

§ 2. The linking equations (General case).

The parallelism we found in § 1 is lost if we introduce the "linking equation" *EM 1* (9)

$$F_{ij} = \frac{1}{2} \eta_{ijkl} \mathfrak{H}^{kl} \quad \dots \dots \dots \quad (9)$$

as no such relation exists between the φ_i and the \mathfrak{s}^i . Equation (9), however, is extremely special and holds e.g. for special cases of *homogeneous* matter. Now it is well known that e.g. \bar{B} and \bar{H} may be defined by means of volume-integrals of the magnetisation-vector $\bar{B} - \bar{H}$ over the whole magnetic body (or even over the whole space), exclusive a small hole of a definite form at the point where the vectors are to be determined. Now the magnetisation cannot appear in our theory, \bar{B} being a covariant *bivector*, whereas \bar{H} is a covariant *vector*, so that their difference cannot be invariant. Hence it seems a rather natural assumption that, instead of these integral relations, we can express e.g. \bar{B} by means of a volume-integral of \bar{H} , and just so \bar{E} by a volume-integral of \bar{D} . Finally to get fourdimensional invariance we will take instead of volume-integrals fourdimensional-integrals. Hence we assume instead of (9)

$$F_{ij} = \int^4 \frac{1}{2} \gamma_{ijkl} \mathfrak{H}^{kl} d\Sigma' \quad \dots \dots \dots \quad (10)$$

Here the coefficients γ_{ijkl} are "two-point-functions", depending on the coordinates of two world-points: P (where F_{ij} is to be calculated) and P' (which runs through the whole space-time). With the first two indices γ_{ijkl} transforms as a covariant bivector at P , with the latter two as a covariant bivector at P' . Hence with respect to the variable point P' the integrand of (10) is a *scalar*, so that the equation (10) is invariant under *arbitrary* transformations of coordinates. The integration with respect to the time has not only a formal, but also a physical meaning: it expresses that the F_{ij} (especially \bar{B}) may depend not only on the *present*, but also on *past* (or *future*) values of \bar{H} in whole space, i.e. it

allows to treat of phenomena of the kind of *remanent magnetism*¹⁾. Often we will suppose the $\gamma_{ijk'l'}$ to depend symmetrically on P and P' :

$$\gamma_{ijk'l'}(P, P') = \gamma_{k'l'i}(P', P). \quad \dots \quad (11)$$

especially if we wish to deduce our equations from a variational principle. However, it will be necessary to drop this supposition, as soon as we will make difference between past and future, as it is necessary in the actual laws of physics.

Now it is known that the φ_i may be expressed as integrals of the \mathfrak{g}^i over the three-dimensional light-cone. We assume these integrals to be a limiting case of fourdimensional integrals, and put

$$\varphi_i = \int^4 \gamma_{ij'} \mathfrak{g}^{j'} d\Sigma' \quad \dots \quad (12)$$

where the integral is to be taken over the whole space-time. If we suppose the $\gamma_{ij'}$ to be symmetrical

$$\gamma_{ij'}(P, P') = \gamma_{j'i}(P', P) \quad \dots \quad (13)$$

we must admit advanced as well as retarded potentials. We may also keep to the ordinary theory, by allowing the $\gamma_{ij'}$ and the $\gamma_{ijk'l'}$ to be symbolical functions of the kind of DIRAC's function $\delta(x)$ ²⁾. Indeed we get ordinary retarded potentials in empty space (of special relativity) by putting $\gamma_{ij'}(P, P') \stackrel{*}{=} g_{ij} \gamma(P P')$, where

$$\gamma(P, P') \stackrel{*}{=} -\frac{1}{4\pi r} \delta(ct - ct' - r) \quad \dots \quad (14)$$

with respect to Galilean coordinates, where $r = \sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}$. Here $\gamma_{ij'}(P, P') \neq \gamma_{j'i}(P', P)$.

The action (4), (7) now becomes

$$W = \int^4 \mathfrak{W} d\Sigma = \int^4 d\Sigma \int^4 \mathfrak{w}(P, P') d\Sigma', \quad \dots \quad (15)$$

$$2\mathfrak{w} = \frac{1}{4} \gamma_{ijk'l'} \mathfrak{H}^{ij} \mathfrak{H}^{k'l'} - \gamma_{ij'} \mathfrak{g}^i \mathfrak{g}^j. \quad \dots \quad (16)$$

¹⁾ We might suppose that F_{ij} were to depend not only on the \mathfrak{H}^{ij} , but also on the \mathfrak{g}^i , past and present. This does make only a difference, however, in so far as boundary integrals are to be considered, which we will not do now. It is, however, not improbable that this will have to be done in the final version of the theory.

²⁾ Properly spoken $\delta(x)$ is not a point-function but $\delta(x) dx$ is an interval function, viz. equal to 1 or 0 if the (finite) interval dx does or does not contain $x=0$. This exact theory leads to STIELTJES-integrals. Cf. J. VON NEUMANN, Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik, J. SPRINGER (1932).

³⁾ $\stackrel{*}{=}$ means that the equation holds only with respect to special (e.g. orthogonal) coordinates.

⁴⁾ The factor 4π occurs because we always use HEAVISIDE-LORENTZ-units.

Here w is a two-point-density of weights $(1, 1^1)$, whereas \mathfrak{S}^i is defined by $(1, I)$. If F_{ij} and φ_i are defined by (10), (12), and if we suppose that the conditions of symmetry (11), (13) are valid ²⁾, that all boundary-integrals and integrals resulting from eventual singularities of the $\gamma_{ij'}$, $\gamma_{ijk'v}$ vanish, and that the integrations with respect to $d\Sigma$ and $d\Sigma'$ are interchangeable, it is easily seen that variation of W leads to (1, II).

Combining this with (12) we get

$$F_{ij} = 2 \partial_{[i} \int^4 \gamma_{j]k} \mathfrak{S}^{k'} d\Sigma' = 2 \int^4 (\partial_{[i} \gamma_{j]k}) \partial_{l'} \mathfrak{S}^{k'l'} d\Sigma' = \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} . \quad (17)$$

$$= 2 \int^4 \partial_{l'} (\mathfrak{S}^{k'l'} \partial_{[i} \gamma_{j]k}) d\Sigma' - 2 \int^4 (\partial_{l'} \partial_{[i} \gamma_{j]k}) \cdot \mathfrak{S}^{k'l'} d\Sigma' \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} .$$

If we suppose the first integral, which may be transformed into a boundary-integral, to vanish ⁴⁾, we find from (17) and (10) the identity

$$\int^4 (\frac{1}{2} \gamma_{ijk'v} + 2 \partial_{l'} \partial_{[i} \gamma_{j]k}) \mathfrak{S}^{k'l'} d\Sigma' = 0 \quad (18)$$

Now $\gamma_{ij'}$ and $\gamma_{ijk'v}$ characterise the properties of *matter*. Hence if we

1) Its transformation-law is:

$$w(P, P') \rightarrow w(P, P') \Delta(P)^{-1} \Delta(P')^{-1}.$$

2) As only the symmetrical parts of $\gamma_{ij'}$ and $\gamma_{ijk'v}$ occur in W , this supposition is necessary for a variational principle of this type.

3) $\partial_{l'} \partial_{[i}$ is an abbreviation for $\partial_{l'} \partial_{[i}$.

4) As the integrals in (17) are to be extended over the whole space-time, this condition seems acceptable as far as the infinity of space is concerned (if we accept a *closed* space, this condition disappears at all), but not for $t' \rightarrow \pm\infty$. As we have

$$\int^4 \partial_{l'} (\mathfrak{S}^{k'l'} \gamma_{jk}) d\Sigma' = \int^3 \mathfrak{S}^{k'l'} \gamma_{jk} d\mathfrak{S}_{l'}$$

we need therefore only consider the integration over $d\mathfrak{S} = d\mathfrak{S}_4$, for $t' \rightarrow \pm\infty$, hence

$$\int^3 \partial_{[i} \mathfrak{S}^{k'l'} \gamma_{j]k} d\mathfrak{S}_{l'} = \partial_{[i} \left[\int^3 \gamma_{j]k} \mathfrak{S}^{k'l'} d\mathfrak{S}_{l'} \right]_{t'=-\infty}^{t'=+\infty} =$$

$$= \partial_{[i} \left[g_{j]a'} \int^3 \mathfrak{D}^{a'} \cdot \frac{1}{4\pi r} \delta(ct - ct' - r) \cdot r^2 \sin\varphi dr d\varphi d\theta \right]_{t'=-\infty}^{t'=+\infty} =$$

$$= \partial_{[i} \left[g_{j]a'} \int \bar{\mathfrak{D}}^{a'}(r) \delta(ct - ct' - r) r dr \right]_{r=\infty}^{r=-\infty} ,$$

where $\bar{\mathfrak{D}}^{a'}(r)$ is the mean value of $\mathfrak{D}^{a'}$ over the surface of a sphere with radius r , hence the supposition that the boundary integrals for $t' \rightarrow \pm\infty$ vanish is also acceptable.

suppose these properties to be sufficiently general, so that they allow *every* possible electromagnetic field, (18) must hold for arbitrary values of $\mathfrak{H}^{k'l'}$, i. e. the integrand must vanish. Hence we find:

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{ijk'l'} &= 4 \delta_{[i[k'} \gamma_{j]l']} = {}^1 \\ &= \delta_{ik'} \gamma_{jl'} - \delta_{jk'} \gamma_{il'} + \delta_{jl'} \gamma_{ik'} - \delta_{ik'} \gamma_{il'} \end{aligned} \right\} \quad \dots \quad (19)$$

We may consider equations (10), (12) as integral equations of the first kind with the kernels $\gamma_{ijk'l'}$ and $\gamma_{ik'}$ respectively. If we call the resolving kernels $\Gamma^{k'l'm''n''}$ and $\Gamma^{k'm''}$ (allowing these, however, also to be "symbolic" functions, i. e. operators) so that

$$\left. \begin{aligned} \int^4 \gamma_{ik'} \Gamma^{k'm''} d\Sigma' &= \int^4 \Gamma^{m''k'} \gamma_{k'i} d\Sigma' = \Delta_i^{m''} \\ \frac{1}{2} \int^4 \gamma_{ijk'l'} \Gamma^{k'l'm''n''} d\Sigma' &= \frac{1}{2} \int^4 \Gamma^{m''n''k'l'} \gamma_{k'l'ij} d\Sigma' = \Delta_i^{m''n''j} \end{aligned} \right\} \quad \dots \quad (20)$$

where

$$\Delta_i^{m''} = A_i^m \delta(P, P'') = A_i^m \delta(x-x'') \delta(y-y'') \delta(z-z'') \delta(ct-ct'') \quad (21)$$

$$\Delta_i^{m''n''j} = 2 A_i^{[m''} A_j^{n'']} \delta(P, P'') \quad \dots \quad (22)$$

the solution of (10), (12) may be written

$$\mathfrak{H}^{ij} = \frac{1}{2} \int^4 \Gamma^{ijk'l'} F_{k'l'} d\Sigma' \quad \dots \quad (23)$$

$$\mathfrak{g}^i = \int^4 \Gamma^{ik'} \varphi_{k'} d\Sigma' \quad \dots \quad (24)$$

With the identity (19) corresponds the identity

$$\Gamma^{ik'} = \delta_{jl'} \Gamma^{ijk'l'} \quad \dots \quad (25)$$

and the action-density (16) becomes

$$2w = \frac{1}{4} \Gamma^{ijk'l'} F_{ij} F_{k'l'} - \Gamma^{ik'} \varphi_i \varphi_{k'} \quad \dots \quad (26)$$

Again by variation of W under assumption of the second set of (1) and of the symmetry

$$\Gamma^{ijk'l'}(P, P') = \Gamma^{k'l'ij}(P', P), \quad \Gamma^{ik'}(P, P') = \Gamma^{k'i}(P', P). \quad \dots \quad (27)$$

we get the *first* set of (1).

Hence we see that also if we use the *general* linking equations (10), (12), we can obtain MAXWELL's equations *in two ways* from a variational principle, viz. by varying either the φ_i or the \mathfrak{H}^{ij} in (15) with (16) or (26).

¹⁾ In the symbols $[[\dots]]$ the first opening bracket belongs to the first closing bracket, etc.

Chemistry. — A mathematical analysis of the single and double six-ring.
By P. COHEN HENRIQUEZ. (Communicated by Prof. J. BÖESEKEN).

(Communicated at the meeting of September 29, 1934).

Very little is known as yet concerning the spatial configuration of the ring systems. For a long time the ring systems were merely assumed to be plane. Since in plane carbon rings the angles between the valences can never be equal to the tetraeder angle, it was supposed that "tension" occurred in the rings.

In 1918 MOHR¹⁾ pointed out that only in carbon rings with fewer than six C-atoms, tension must of necessity occur. He demonstrated that a spatial model could be constructed from the six-ring without any tension.

If, however, we make a model from the six-ring in which the C-atoms are represented by little wooden balls and the valences by little brass rods (in such a manner that rotation with a valence as axis remains possible), not only one spatial configuration will prove to be possible, but an infinite number. We find namely one fixed form and one mobile form which can occupy a continuous series of tensionless positions.

A mathematical demonstration, however, of the existence of the mobile form has never been given yet. On account of this it is therefore impossible to link up calculations with the mobile form. In the literature we mostly find

the fixed form designated as the "chair position" and the mobile form as the "bed position".

In the following we shall try to find out *all* possible forms of the six-ring on strictly mathematical grounds, postulating only the fixed angle between the valences.

If we state the problem very generally, we get:

"To construct in space all possible forms of a six-ring, given equal sides and equal angles".

Let us now approach the six-ring problem stated above.

By distortion of the angles of the

spatial six-ring in such a manner that the whole six-ring lies in one plane, we get fig. 1.

¹⁾ J. Prakt. Chem. (2), 98, 352 (1918).

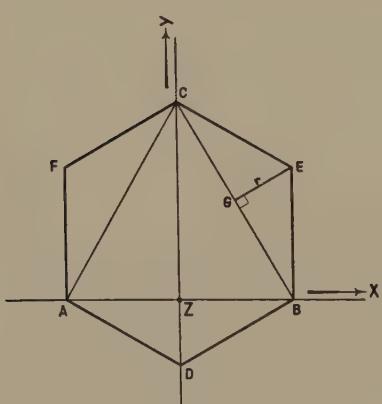


Fig. 1.

If we connect the vertices A , B and C , we get an equilateral triangle. Whatever form the six ring may assume now, the form and size of triangle ABC will constantly remain the same. If we call one side of the triangle: q , one side of the hexagon: p and the angle between two sides of the hexagon: ψ , then $q = 2p \sin \frac{1}{2}\psi$. We shall assume the triangle ABC to lie in the plane of drawing. The small triangles BEC , CFA and ADB in the spatial six-ring now make all three an angle with the plane of drawing; let these angles be φ_1 , φ_2 and φ_3 .

The angles φ_1 , φ_2 and φ_3 must now be in such a relation to one another that the six-ring angles DBE , ECF and FAD are equal to ψ , in other words the distances DE , EF and FD must be equal to q .

Now, if we express DE , EF and FD in terms of the angles φ_1 , φ_2 and φ_3 , and if we set these to be equal to q , we obtain three equations from which we can get the required relation between φ_1 , φ_2 and φ_3 , which enables us to calculate all possible formations of the six-ring. For the sake of facility we shall assume for a moment the system of coördinates XYZ , where X and Y lie in the plane of drawing, and to which plane Z is perpendicular. Working out analytically the distance between F and E we get

$$\frac{3}{4}q^2 = 2r^2 + r^2 \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 - 2r^2 \sin \varphi_1 \sin \varphi_2 + \frac{1}{2}qr\sqrt{3}(\cos \varphi_1 + \cos \varphi_2).$$

If, for the sake of simplicity, we suppose $\frac{1}{2}q\sqrt{3} = kr$, where $k = \sqrt{3} \cdot \operatorname{tg} \frac{1}{2}\psi$, we get:

$$k^2 - 2 = \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 - 2 \sin \varphi_1 \sin \varphi_2 + k(\cos \varphi_1 + \cos \varphi_2).$$

In this equation nothing is found any more of the system of coördinates, hence we get equations of the same form for the distances DE and DF .

We thus get three equations with φ_1 , φ_2 and φ_3 as unknown quantities, viz.:

$$k^2 - 2 = \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 - 2 \sin \varphi_1 \sin \varphi_2 + k(\cos \varphi_1 + \cos \varphi_2) \quad . \quad (1)$$

$$k^2 - 2 = \cos \varphi_1 \cos \varphi_3 - 2 \sin \varphi_1 \sin \varphi_3 + k(\cos \varphi_1 + \cos \varphi_3) \quad . \quad (2)$$

$$k^2 - 2 = \cos \varphi_2 \cos \varphi_3 - 2 \sin \varphi_2 \sin \varphi_3 + k(\cos \varphi_2 + \cos \varphi_3) \quad . \quad (3)$$

In general, only a few very particular values of the unknown quantities satisfy three equations with three unknown quantities.

This will not be so, if the equations are dependent, in that case an infinite number of solutions is possible.

Thus, in order to ascertain whether a mobile form of the six-ring is possible, we must investigate whether the equation (3) is dependent on (1) and (2).

For this purpose we proceed as follows:

φ_2 and φ_3 we represent both by φ' . From (1) as well as from (2) it is then found:

$$\sin \varphi' = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

and

$$\cos \varphi' = \frac{-b' \pm \sqrt{b'^2 - 4ac'}}{2a} \quad \dots \dots \dots \quad (5)$$

$$\text{where } a = (k + \cos \varphi_1)^2 + 4 \sin^2 \varphi_1$$

$$b = 4 \sin \varphi_1 (k^2 - 2 - k \cos \varphi_1)$$

$$c = \{(k^2 - 2)^2 + k^2 \cos^2 \varphi_1 - 2k(k^2 - 2) \cos \varphi_1 - (k + \cos \varphi_1)^2\}$$

$$b' = 4 \cos \varphi_1 + 2k \cos^2 \varphi_1 - 2k(k^2 - 2)$$

$$c' = (k^2 - 2)^2 - 4 \sin^2 \varphi_1 + k^2 \cos^2 \varphi_1 - 2k(k^2 - 2) \cos \varphi_1$$

For each value of φ_1 we now find two values of φ' (between $+90^\circ$ and -90°).

In the most general case we have $\varphi_2 \neq \varphi_3$; we must therefore assign one of the values of φ' to φ_2 and the other value to φ_3 .

Now, if we substitute the values thus obtained from $\sin \varphi_1$, $\sin \varphi_2$, $\cos \varphi_1$ and $\cos \varphi_2$ in (3), we get, after working out, $0 = 0$, from which it follows that equation (3) is dependent on the equations (2) and (1), and the relations which φ_1 , φ_2 and φ_3 must satisfy, are therefore always completely given by the equations (1) and (2).

Let us imagine a system of rectangular coordinates XYZ in space and let φ_1 be set off on the X -axis, φ_2 on the Y -axis and φ_3 on the Z -axis, then equation (1) represents a closed area parallel to the Z -axis, equation (2) an area parallel to the Y -axis and equation (3) an area parallel to the X -axis.

The equations (1) and (2) together represent a line in space, viz. the intersection of the areas represented by (1) and (2).

Equation (3) must now also contain the spatial line represented by (1) and (2), which line symbolizes the mobile form of the six-ring.

The projection of the line on a plane which cuts off equal pieces from the X - and the Y - and the Z -axes, is a circle.

The spatial line passes through all the octants, with the exception of the first octant and the seventh octant (which lies diametrically opposite the first one).

We can see this as follows:

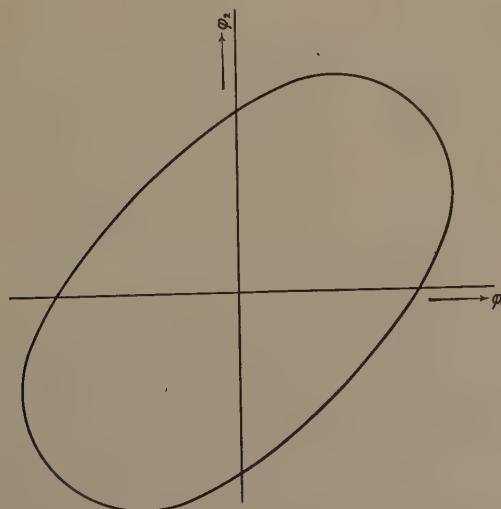
If we consider form (4), we see that for a positive value of φ_1 , b is always positive (for the carbon six-ring). Hence we obtain either two negative roots for φ' or one positive root and a negative one for φ' . From this it is plain that the spatial line cannot contain any points for which φ_1 , φ_2 and φ_3 all three have simultaneously the same sign. Consequently, the line does not pass through the first and the seventh octant.

In the table 1 we indicated several values belonging together of φ_1 , φ_2 and φ_3 for the carbon six-ring.

TABLE I.

φ_1^0	φ_2^0	φ_3^0
+ 0	+ 63	- 63
+ 10	+ 57	- 67
+ 20	+ 49	- 73
+ 30	+ 40	- 74
+ 35	+ 35	- 74
+ 40	+ 30	- 74
+ 49	+ 20	- 73
+ 57	+ 10	- 67
+ 63	+ 0	- 63
+ 67	- 10	- 57
+ 73	- 20	- 49
+ 74	- 30	- 40
+ 74	- 35	- 35
+ 74	- 40	- 30

Fig. 2 gives the graphical representation of formula (1).



2

Fig. 2.

In the case of the carbon six-ring we have:

$$k = \operatorname{tg} \frac{1}{2} \varphi \sqrt{3} = \sqrt{6} = 2.45.$$

Not all the points common to the areas given by the equations (1), (2) and (3) are given by the spatial line, which is here considered. We get another particular solution of the three equations if we suppose that $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3$. We then get as solution: $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = \pm \operatorname{arc.} \cos -\frac{1}{3} k$ and $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = \pm \operatorname{arc.} \cos -k$. For the carbon six-ring only the former solution is possible, for which we calculate: $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = \pm 35^\circ$.

According to the foregoing (viz. that the spatial line cannot contain any points for which φ_1 , φ_2 and φ_3 have simultaneously the same sign), the particular point which is found cannot lie on the spatial line. It is equally impossible that it forms part of another line, for only in the case of one of the equations being dependent on the two others, a line is at all possible. Hence, the particular point which is found is an isolated point in space, which symbolizes the fixed configuration of the six-ring.

Thus, along strictly mathematical lines, we have deduced the fixed as well as the mobile form from the carbon six-ring. In the case of a diagrammatical representation in a system of coördinates with φ_1 , φ_2 and φ_3 as axes, the mobile form is symbolized by a spatial line passing through all the octants, with the exception of the first and the seventh octant, and the fixed form is symbolized by a point in the first octant and a point in the seventh octant.

In order to gain some insight in the various possibilities of motion of the six-ring, we shall now deduce and make a drawing of some particular positions.

The fixed configuration.

Of this only one formation is naturally possible.

$$\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = \operatorname{arc.} \cos \frac{1}{3} k = \pm 35^\circ.$$

If we number the vertices of the six-ring (see fig. 3) from 1 up to 6

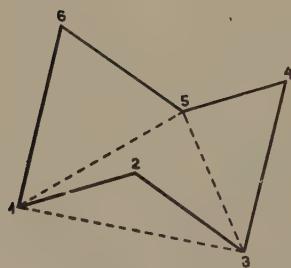


Fig. 3.

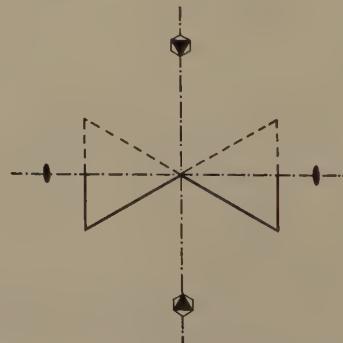


Fig. 4.

inclusive and project the six-ring on a plane which bisects the line 1—4

perpendicularly and if we denote what lies before the plane by means of drawn lines and what lies behind the plane by means of dotted lines, then we get what is easy to see: fig. 4.

At the same time it can be demonstrated very simply that the opposite sides run parallel in pairs.

Symmetry elements: m III' 3 II (3 I') $3S^1$.

Classification: ditrigonal skalenoedric.

The mobile configuration.

In order to calculate various particular positions of this configuration, we again recall form (5), viz.

$$\sin \varphi' = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \dots \dots \dots \quad (5)$$

where a , b and c , indicated elsewhere, represent functions of φ_1 .

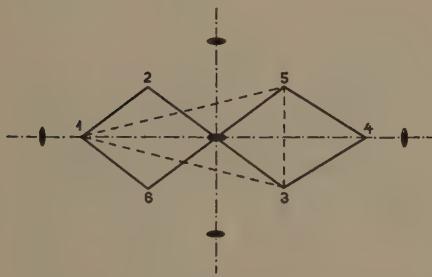


Fig. 5.

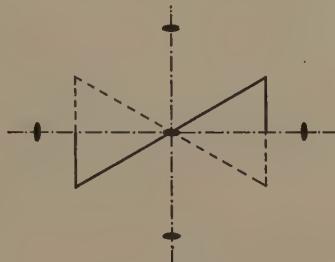


Fig. 6.

$$\varphi_1 = 0.$$

For $\varphi_1 = 0$ we calculate $\varphi_2 = \pm 63^\circ$ $\varphi_3 = \mp 63^\circ$.

Elements of symmetry: II II II. (see fig. 5 and 6, projection in fig. 6 as in fig. 4).

Thus classification: Rhombic-bisfenoidic.

$$\varphi_2 = \varphi_3.$$

For $\varphi_2 = \varphi_3$, we find from form. (3) and also from form. (5)

$$\varphi_2 = \varphi_3 = \pm 35^\circ.$$

From form. (5) it follows for $\varphi_2 = \varphi_3$: $\sqrt{b^2 - 4ac} = 0$.

Let the value belonging to φ_1 , be φ_m . In case of φ_1 becoming greater than φ_m , $(b^2 - 4ac)$ would become negative. Since this would yield imaginary values for φ_2 and φ_3 , φ_m represents the maximal value of φ_1 .

We calculate: $\varphi_m = \mp 74^\circ 15'$.

¹⁾ m = centre of symmetry; III = axis of threefold symmetry; II = axis of binary symmetry. S = plane of symmetry; III' = axis of sixfold complex symmetry; I' = axis of binary complex symmetry.

Elements of symmetry $II^p SS^1$). Classification: Rhombic-pyramidal. It is easy to demonstrate that $2-3$ runs parallel to $5-6$ (see fig. 7 and 8).

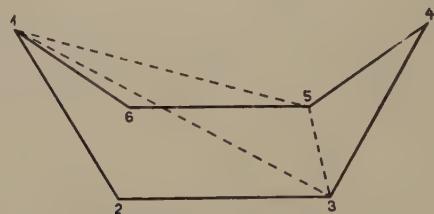


Fig. 7.



Fig. 8.

The case $\varphi_2 = -\varphi_3$ can be transferred to the case: $\varphi_1 = 0$. The case $\varphi_1 = \text{maximal}$ up to the case $\varphi_2 = \varphi_3$.

In the general case, when $\varphi_1 \neq \varphi_2 \neq \varphi_3$ is true, the six-ring has only one element of symmetry, namely a polar axis of binary symmetry.

We can demonstrate this as follows: (see fig. 9).

If we project ED and BC on a plane perpendicular to DC and call the angle between these projections β (see fig. 12), we can deduce a relation between φ_1 , being the angle between the plane of $\triangle ABC$ and the plane of $\triangle ACE$ and β . (The deduction is given later on, see form (8)).

The same relation we find for φ_1' , being the angle between the plane of $\triangle FED$ and the plane of $\triangle FBD$.

Thus $\varphi_1 = \varphi_1'$ (only for the fixed configuration we have: $\varphi_1 = -\varphi_1'$) and also $\varphi_2 = \varphi_2'$, $\varphi_3 = \varphi_3'$.

Now, the reader can easily understand that a polar axis of binary symmetry must be possible; this axis standing perpendicular on a plane, which bisects the angle between the planes of $\triangle ACE$ and $\triangle FBD$.

We find thus in the case $\varphi_1 \neq \varphi_2 \neq \varphi_3$ one element of symmetry, namely: II^p .

Classification: sfenoidic.

In the literature the fixed configuration is being constantly denoted by "chair position" and the mobile configuration by "bed position". These names are very characteristic and clear and can therefore safely be preserved. It is, however, to be borne in mind that the "bed position" is

¹⁾ With p we denote that the axis is a polar axis of symmetry.

only one of the possible formations to which the mobile configuration is liable (viz. the formation for which $\varphi_2 = \varphi_3$ and $\varphi_1 = \text{maximal}$) and that therefore "bed-position" and "mobile configuration" are not to be identified (as is often done).

In many cases the so-called "bed-position" is even the most improbable of all possible formations of the mobile configuration (e.g. in the case of molecules with equal atoms in the 1.4 places). BÖESEKEN, who introduced the here-mentioned names had a clear conception about this. To quote him: ¹⁾ "Es kommt darauf an, dass diese Ringsysteme fortwährend in Bewegung sind, verschiedene Lagerungen im Raum einnehmen, symmetrische und unsymmetrische, aber immer so, dass der Winkel zwischen den Affinitäten $109^\circ 28'$ bleibt".

It only remains for us to invent a characteristic name for the particular formation, where $\varphi_1 = 0$ and $\varphi_2 = -\varphi_3$. For lack of better we shall designate this formation for the present as "crossed formation".

In table II we give a survey of the various configurations and formations of the single six-ring.

TABLE II.
The single six-ring.

Config- uration	Formations	φ_1	φ_2	φ_3	Elements of symmetry	Classification
fixed	chair	$\pm 35^\circ$	$\pm 35^\circ$	$\pm 35^\circ$	m III' 3 II (3 I') 3 S	ditrigonal skalenoedric
mobile	irregular				II ^p	sfenoidic
	crossed	0	$\pm 63^\circ$	$\mp 63^\circ$	II II II	rhombic-bisfenoidic
	bed	$\pm 74^\circ$	$\mp 35^\circ$	$\mp 35^\circ$	II ^p S S	rhombic-pyramidal

Let the mobile configuration of the six-ring occupy successively all possible formations, then the angle φ_1 moves between its maximum (with the carbon-ring $+ 74^\circ$) and its minimum (with the carbon-ring $- 74^\circ$). Hence, if we let the ring carry out a continuous motion and if we set off φ_1 on the one axis, and the time on the other axis, we obtain the motion of the ring diagrammatically represented as a wave-line.

The wave-line, however, can take up various possible forms, for we are at liberty to let φ_1 move according to whatever equation of motion we want. The angles φ_2 and φ_3 will describe some wave line or other, just as φ_1 . If, however, we want to class φ_1 , φ_2 and φ_3 in one diagrammatical representation, it will be good, for the sake of surveyability, to choose the equation of motion of φ_1 in such a manner as to render φ_2 and φ_3 capable of satisfying the same equation of motion, in other words such that φ_1 , φ_2 and φ_3 describe three equal and similar wave-lines, which, however, don't coincide.

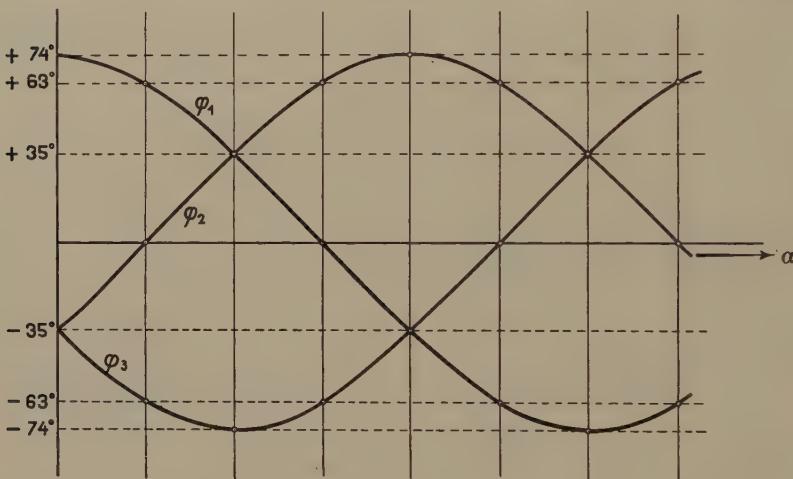
¹⁾ B. 58, 1472 (1925); see also: B. 56, 2411—2413 (1923).

This will only be possible in the case of one particular equation of motion, which can be found as follows:

As we have already discussed, the spatial line denoting the relation between the φ_1 , φ_2 and φ_3 projects itself as a circle on a plane cutting off equal pieces from the X -, Y - and Z -axes. Now, if we let a radius vector revolve in this circle with uniform velocity, we are able to find for each angle of deflection of the radius vector: α an accessory value for φ_1 . Thus, we can express φ_1 in terms of the angle α which the radius vector makes with a fixed radius of the circle. It is now easy to see that for φ_2 and φ_3 the same function must be found, on the understanding that for α : $(\alpha + 120^\circ)$ and $(\alpha + 240^\circ)$ are to be written respectively.

Consequently, the diagrammatical representation of the motion of the six-ring is given by three wave lines with mutual phase differences of 120° .

Complicated higher exponents appear to be found for the functions; it



40

Fig. 10.

is no use indicating these and working them out in this place; we prefer to give a rough representation like that drawn in fig. 10, which will suffice.

The double six-ring.

Now that we have ascertained all the possibilities of the single six-ring, we shall deduce from these what combinations of formations are possible for two six-rings, which have two carbon atoms in common.

For this purpose we shall project the valences of the carbon atoms A and B (see fig. 11) on a plane perpendicular to the line AB (see fig. 12). The three valences of A , not being perpendicular to the plane of projection, will project themselves as three lines making angles of 120° with one another. This is equally true for B . We shall denote the valences of A by 1, 2 and 3

and the valences of B by $1'$, $2'$ and $3'$. Now we shall first consider the general case that 1 makes any angle β ($< 60^\circ$) with $1'$. Let us suppose

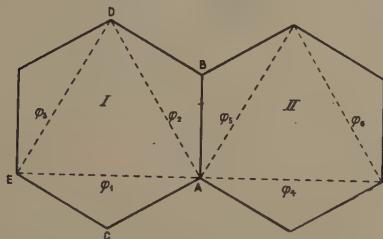


Fig. 11.

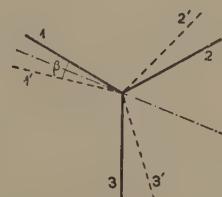


Fig. 12.

that we fix 1 and $1'$ in ring I, then we have the following valence pairs for ring II at our disposal: (see fig. 12) $22'$ and $33'$ (*cis*) and $32'$ and $23'$ (*trans*) ¹⁾.

Let us first consider the *cis-combinations*. As it is easy to see, case $22'$ yields the same as case $33'$. Hence we must construct ring I on the valences 1 and $1'$ and ring II on the valences 2 and $2'$; and we must ascertain how many possibilities present themselves with a given position of 1 and $1'$.

Of ring I (see fig. 11) AB , AC and BD are fixed, hence the distance DC is given. This means that the angle φ_1 , which the plane of $\triangle ACE$ makes with the plane of $\triangle EAD$ is determined.

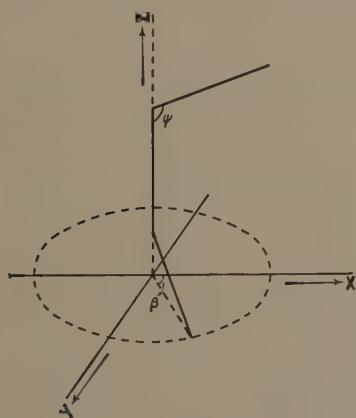


Fig. 13.

We can now submit the question to ourselves which values of φ_1 belong to a fixed value of β . For this purpose we must express φ_1 in terms of β . We can do this by expressing the distance DC (see fig. 11) which we shall call: s , in terms of β and also in terms of φ_1 . By eliminating s from the two equations thus obtained, we find the required relation between φ_1 and β .

In order to express s in terms of β , we introduce a system of coordinates, in which the Z -axis coincides with the line AB (see fig. 11). This is represented by fig. 13.

ψ represents the tetrahedron angle. On working out analytically, we get:

$$s^2 = \frac{41}{9} p^2 - \frac{16}{9} p^2 \cos \beta \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (6)$$

¹⁾ The names *cis*- and *trans*- may be understood by considering the plane bisecting the angle between the projected valences 1 and $1'$; with the *cis*- both valences which are in consideration are at the same side of the plane, with the *trans*- they are each on one side (see fig. 12).

Now we still have to express s in terms of φ_1 . If we make a section perpendicular to the plane of drawing, according to DC (see fig. 11) we get fig. 14.

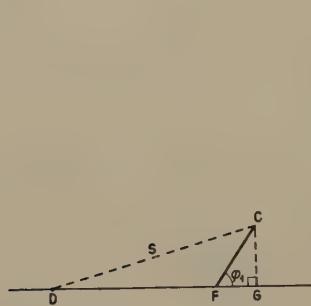
With the aid of fig. 14, we easily find

$$s^2 = \frac{7}{3} p^2 + \frac{2}{3} p^2 \sqrt{6} \cos \varphi_1 \quad \dots \dots \dots \quad (7)$$

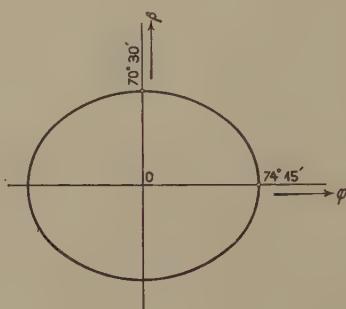
Through combination of form (6) and (7) we find:

$$10 - 8 \cos \beta = 3 \sqrt{6} \cos \varphi_1 \quad \dots \dots \dots \quad (8)$$

Hence if, diagrammatically, we plot β against φ_1 , we get fig. 15.



14



15

Fig. 14.

Fig. 15.

To each value of β thus belong two equal values of φ_1 , but of opposite sign. To each φ_1 value belong two φ_2 and two φ_3 values, viz.

$$\varphi_2 = \text{arc. sin } \frac{b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad \text{and} \quad \varphi_3 = \text{arc. sin } \frac{b \mp \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

(See formula 5).

If, however, β as well as φ_1 are fixed, only one φ_2 and one φ_3 value will satisfy.

For $\varphi_1 = 0$ $\varphi_2 = \pm 63^\circ$ and $\varphi_3 = \mp 63^\circ$ holds true.

Now, if φ_2 is the angle which plane ABD makes with plane ADE (fig. 11), then $\varphi_2 = +63^\circ$ and $\varphi_3 = -63^\circ$ can only satisfy for a positive angle β . For a negative angle β only $\varphi_2 = -63^\circ$ and $\varphi_3 = +63^\circ$ can satisfy.

From the foregoing it is clear that for a definite value of β only one formation of the ring is possible; that, however, when AB , AC and DB (see fig. 11) are fixed with respect to a spatial system of coordinates, this ring can occupy two different positions with regard to the system of coordinates (viz. the position in which $\varphi_1 = \text{positive}$ and the position in which $\varphi_1 = \text{negative}$).

If one position is denoted by γ and the other by ϑ we have the following possibilities, when combining the two six-rings: $\gamma\gamma$, $\gamma\vartheta$, $\vartheta\gamma$ and $\vartheta\vartheta$.

Now, $\gamma\vartheta$ is identical with $\vartheta\gamma$, for from the one we can get the other by reflecting with respect to a plane perpendicular to the plane of drawing and bisecting the angle between 3 and 3' (see fig. 12).

$\gamma\gamma$ and $\vartheta\vartheta$ are not identical, for they cannot be obtained from each other by reflection.

Thus, we have only three different possibilities :

$\gamma\gamma$, $\gamma\vartheta$ and $\vartheta\vartheta$.

Symmetry elements of $\gamma\gamma$ and $\vartheta\vartheta$: (I') S (S is the plane bisecting the angle between 3 and 3'; see fig. 12); thus the classification is: Domatic.

The $\gamma\vartheta$ formation has no elements of symmetry, belongs thus to the asymmetrical class.

For peculiarities of particular formations see table III.

We get a special case if one of the rings occurs in the fixed form. Then $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = \text{arc. cos } 1/3 \sqrt{6} = \pm 35^\circ$ holds true.

From form. (8) it then follows: $\beta = 60^\circ$.

Ring II can now likewise occur in the fixed form; in projection we get then fig. 22; so $\varphi_4 = \varphi_5 = \varphi_6 = \pm 35^\circ$.

Ring II, however, can also have the mobile configuration, thus the formation in which $\varphi_4 = + 35^\circ$, $\varphi_5 = - 74^\circ$, $\varphi_6 = + 35^\circ$ and $\varphi_4 = - 35^\circ$, $\varphi_5 = + 35^\circ$, $\varphi_6 = - 74^\circ$.

We have ascertained all the possibilities presenting themselves in the case of two six-rings which have been coupled in *cis*-position. We shall now try to find what possibilities present themselves in the case of two six-rings being coupled in *trans*-position.

If we project in the same way as in fig. 11, we get fig. 16.

We must now build ring I on 1 and 1' and ring II on 2 and 3'. If we call the projection of the angle between 2 and 3': β' , then $\beta' = 120^\circ - \beta$ holds true.

Now, it follows from formula (8) that β and β' may not become greater than 70° (so for $\varphi_1 = 0$).

If $\beta = 50^\circ$ then $\beta' = 70^\circ$ and vice versa. Consequently, β and β' can only move between the limits

50° and 70° . Hence, we can never build a ring on 2' and 3, unless β is negative (if the angle β which is drawn is taken as positive); but in this case a ring on 2 and 3' is impossible.

In analogy to the discussions about the six-rings with *cis*-coupling, in this case we have the following possibilities :

$\gamma_1\gamma_2$, $\gamma_1\vartheta_2$, $\vartheta_1\gamma_2$, $\vartheta_2\vartheta_2$.

In the case of *cis*-coupling of two rings with mobile configuration, both rings have, each considered on its own, the same formation. This does not

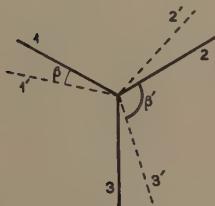


Fig. 16.

16

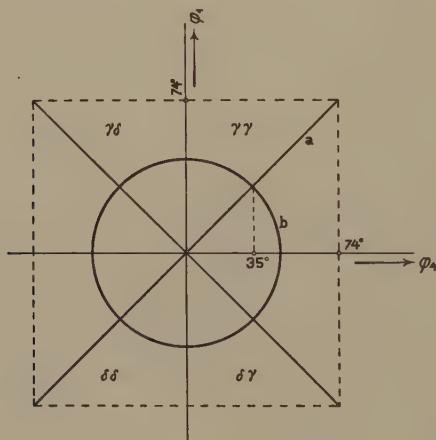
hold in the case of trans-coupling, therefore we designate the various positions of ring I with γ_1 , and ϑ_1 , and the various positions of ring II with γ_2 and ϑ_2 ; while in the case of cis-coupling we did not use indices.

In the last-mentioned case $\gamma_1\vartheta_2$ is not identical with $\gamma_2\vartheta_1$; for they cannot be obtained from one another by reflection. All formations in the case of trans-coupling of two rings with mobile configurations have no elements of symmetry, they are thus *asymmetrical*.

We get a special case if one of the rings occurs in the fixed configuration. Then $\beta = 60^\circ$, hence $\beta' = 60^\circ$. Ring II can now either occur in the fixed configuration or in a particular formation of the mobile configuration (the formation for which: $\varphi_4 = +35^\circ$, $\varphi_5 = +35^\circ$, $\varphi_6 = -74^\circ$).

If both rings occur in the fixed configuration, we get in projection fig. 23. Elements of symmetry: m II (I' I') S. Classification: prismatic.

If we plot φ_1 against φ_4 (see fig. 11) we get the diagrammatical representation of fig. 17a in the case of two six-rings with cis-coupling. Two lines making angles of 45° with the φ_1 , and the φ_4 axis represent the geometrical place of all possible values of φ_1 and φ_4 which belong together.



47

Fig. 17.

For two six-rings in trans-coupling we get the condition of fig. 17b.

By expressing β in terms of φ_1 , and $\beta' = (120 - \beta)$ in terms of φ_4 through form. (8) and then eliminating β , we obtain the relation between φ_1 and φ_4 , of which the diagrammatical representation has been drawn in fig. 17b.

This relation is as follows:

$$3(\cos^2 \varphi_1 + \cos^2 \varphi_4) - 5\sqrt{6}(\cos \varphi_1 + \cos \varphi_4) + 3 \cos \varphi_1 \cos \varphi_4 + 14 = 0.$$

From the diagrammatical representation it is obvious that the mobility of two six-rings in trans-coupling is much slighter than of two six-rings in cis-coupling.

In table III we give a summary of the configurations and formations of the double six-rings deduced here.

TABLE III.
The double six-ring.

coupling	configuration ring I	configuration ring II	configuration I + II	Formations	elements of symmetry	classification
cis	mobile	mobile	very mobile	irregular $\gamma\gamma, \gamma\delta, \delta\delta$	none	asymmetrical
				bed-bed $\left\{ \begin{array}{l} \gamma\gamma \\ \gamma\delta \\ \delta\delta \end{array} \right\}$	$\text{II}^p (I' I') S S$ S $\text{II}^p (I' I') S S$	rhombic pyramidal domatic rhombic pyramidal
				crossed-crossed	$m II (I' I') S$	prismatic
	fixed	mobile	fixed	bed-chair	none	asymmetrical
	fixed	fixed	fixed	chair-chair	II^p	sfenoidic
	mobile	mobile	slightly mobile	irregular $\gamma_1\gamma_1, \gamma_1\delta_2, \delta_1\gamma_2, \delta_1\delta_2$	none . . .	asymmetrical
trans	fixed	mobile	fixed	bed-chair	none	asymmetrical
				chair-chair	$m II (I' I') S$	prismatic

In order to make a correct survey possible, we shall draw the symmetrical formations together.

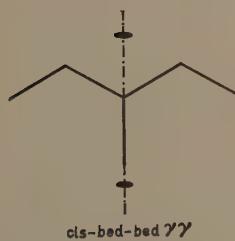


Fig. 18.

$\text{II}^p (I' I') S S$
rhombic pyramidal
(rhombic)

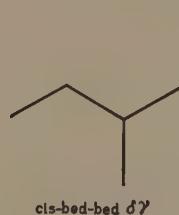


Fig. 19.

S
domatic (monoklin)



Fig. 20.

$\text{II}^p (I' I') S S$
rhombic pyramidal
(rhombic)

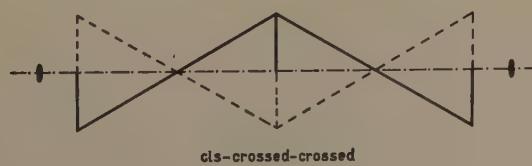
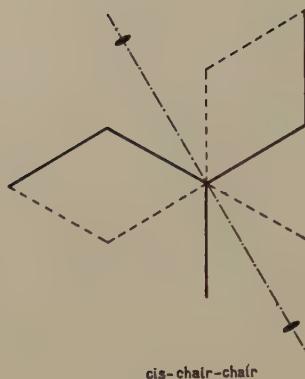


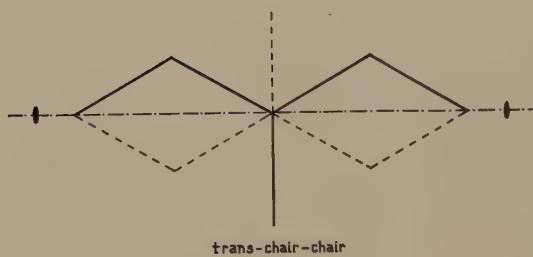
Fig. 21.

$m II (I' I') S$ prismatic (monoklin)



22

Fig. 22.
 II^p sfenoidic (monoklin)



23

Fig. 23.
 m II (I' I') S prismatic (monoklin)

Summary.

In the foregoing we have systematically investigated all the possibilities which present themselves in the single and double carbon six-rings.

The only forces which we allowed to carry weight with our investigation were the "forces of affinity" and the "directing forces". We have assumed the directing forces to be great enough to prevent somewhat important changes of valence angles and on this basis we have founded our investigation.

On this basis we deduced on strictly mathematical grounds that two configurations are possible for the carbon six-rings. One of these configurations shows an infinite number of formations continuously passing into one another, with the other only one formation is possible; hence the names "mobile configuration" and "fixed configuration". We have indicated in what way the characterizing magnitudes for each formation are to be computed and have indicated the symmetry elements for the formations which receive consideration.

Quite analogically, we have extended the discussions on the single six-ring to the double six-ring.

We have, however, entirely neglected the steric forces and the dipole forces. If we could consider these, we should be able to point out which of the configurations and formations found here are the most probable ones. Next time we hope to come back on this question.

Anticipating the facts which we shall have to state then, we only wish to point out that the spatial formation which is always being given for the *cis*-dekalin, the *cis*-bed-bed $\gamma\gamma$ formation (see fig. 18) is certainly not the most probable one; we shall rather have to choose the *cis*-chair-chair configuration (see fig. 22).

We equally want to point to the fact that perhaps some of the isomerism cases of the six-rings, which are being recorded as *cis-trans*-isomerism, must be reduced to the configuration isomerisms which we have traced here; for there is still too little attention being paid to the latter isomerism possibilities.

In connection with these problems of isomerism, we want to draw attention to a systematical classification of isomerism given by Ir. F. TELLEGREN in Part IV of his dissertation. Delft 1934 (yet to appear).

Lastly I want to express my thanks to Prof. BÖESEKEN, Prof. ZWIKKER and Ir. TELLEGREN for the discussions which I might have with them about the questions treated in this paper.

Delft, April 1934.

Physical Laboratory of the Technical High School Delft.

Botany. — *On the pea test method for auxin, the plant growth hormone.* By F. W. WENT. (From the WILLIAM G. KERCKHOFF Laboratories of the Biological Sciences, California Institute of Technology, Pasadena, California).

(Communicated at the meeting of September 29, 1934).

Introduction.

For experiments on auxin the test method which has been used almost exclusively is the *Avena* method, described by me (1928) and modified by VAN DER WEY (1931). This test is quantitative and relatively easy, but it requires a constant and high humidity and constant temperature, while all operations have to be carried out in red or orange light. To

those unfamiliar with it, the technique gives the impression of being unnecessarily complicated. Thus LOEWE (1933) writes about the different test methods (l.c. p. 1016); "Keine ist daraufhin geprüft wieweit sie für Routinezwecke zur rasch unterrichtenden Erkennung oder zur schnellen Ausführung von Reihenmessungen vereinfacht und von allzu aufwandreichen und zeitraubendem Beiwerk befreit werden kann, am wenigsten die Wentsche Methoden." This may seem to be the case because most of the preliminary work leading to the elaborated method has not been published as being without importance. But since about half a million plants have already been treated in the prescribed way in the various laboratories, it is improbable that any obvious simplifications have been overlooked. It is possible for one person to analyse quantitatively 20–30 solutions in one day (KÖGL, HAAGEN—SMIT and ERXLEBEN, 1933). The method of NIELSEN is in general no simpler.

A second statement of LOEWE (1933, p. 1016); "Eine möglichst vereinfachte Potometeranordnung dürfte sich vielleicht am besten als Testreaktion eignen", disregards the principal advantages of curvatures in growth measurements. As all test objects have a residual growth, the effect of auxin must be measured with a differential method. In straight-growth determinations (as with a potometer) the growth effect must be calculated by subtracting the growth of untreated from treated plants, which decreases the accuracy considerably because of the individual differences in growth. If the auxin action is superimposed on the residual growth only in one longitudinal section of an organ, a curvature appears independent of its residual growth. This makes superfluous the determination of growth on a set of control plants and increases the accuracy of the actual auxin determination.

Of all the described methods for the demonstration of auxin, perhaps the lanolin method, as used and described by LAIBACH (1933, 1934) is the most convenient one. However, it is not quantitative and requires rather concentrated auxin solutions. Instead of applying it dissolved in agar blocks or any other gelatinous material which necessitates a high humidity, the solutions are mixed with wool fat (*lanum anhydnum*) and applied as such, making use of the solubility of auxin in fat.

Still simpler and more convenient, while also semi-quantitative, is the pea test method for auxin. This presented itself in the course of investigations on root-formation in etiolated *Pisum* shoots, for which the apical parts are split and placed in solutions. It was observed that if these solutions contain more than 6 units of growth substance (= ca 480 AE) per cc, easily recognised inward curvatures of the split ends occur. These curvatures proved an easy and reliable test for auxin under relatively simple experimental conditions. Only a few of the many possible variations in the conditions of the test have been tried out; a closer investigation may increase the accuracy, and a standardisation might prove relatively simple and useful.

Method.

The peas used in the following experiments were "Alaska 89", obtained through the courtesy of the Gallatin Valley Seed Co. The peas are grown in a dark room. Small amounts of white light do not decrease the sensitivity of the plants so long as the growth of the seedlings does not decrease appreciably, and so long as the shoots are straight. They can be used at a length of from 5 to 20 cm.

Pieces of stem 2 to 20 cm long are cut about 5 mm below the terminal bud, and are used either directly or 4 to 8 hours after cutting. Immediately before application of the auxin solutions the top of the cut piece of stem is split lengthwise by an exactly median cut with a razor blade over a length of 1—3 cm. If the cut is very far from median the curvatures are smaller. Upon subsequent immersion in the solutions the two halves will bend out because of the tissue tension. If no auxin is present in the solution these original outward curvatures do not change any more and are fixed, since they do not go back upon plasmolysis. In the presence of auxin, however, about an hour after immersion (at 25°) the free ends of the two halves will start to bend inwards; the higher the concentration the further they bend. After about 6 hours the final state is reached and the originally most rapidly growing zone will be convex at the outside. If the median slit is long enough, the halves will each show an S-shape. Also these curvatures are not changed by plasmolysis. For the appearance of the curvatures it is only necessary to have the apical cut surface in contact with the auxin containing solution. So either the shoots are reversed and placed upside down in a small amount of solution (5 plants together in 0.2—1 cc) or they are left floating on the surface of the solution in a shallow dish. If the auxin can enter only through the surface of the radial cut no curvatures appear.

The simplest quantitative auxin determination with the pea test is to place a number of pea shoots, apically slit lengthwise over a distance of \pm 10 mm, in a whole range of dilutions of the solution to be tested; 5 plants per dilution will be enough. After 12 hours it is determined in which concentration a well recognizable reaction occurs. In this way either directly or by extrapolation the critical concentration may be calculated with an accuracy of 50%. This concentration corresponds with \pm 6 units of growth substance per cc (DOLK and THIMANN, 1932) or 480 A. E. per cc or 1.4×10^{-5} mg auxin A per cc (KÖGL, HAAGEN SMITH and ERXLEBEN, 1933). The only work involved in this method is the making up of the dilutions and the splitting of the peas; the estimation of the reaction is done at a glance. In table I a number of determinations of auxin with the pea test are compared with the results of the *Avena* test, proving that there is an excellent correlation between the two. In the course of the last few months it has been found that as a qualitative method this pea test is somewhat more useful than the

TABLE I.

Activities of solutions and products, expressed in units of growth substance per mg, as tested with the *Avena* method and with the pea test, if the activity of the KV solution in both cases is assumed to be the same (activity for auxin A).

Test substance	Avena test	Pea test
"Br. F." extract of Rhizopus	6.5×10^3	6×10^3
"Gallen B"	2.7	2 - 4
Pollen of <i>Hicoria</i>	65	60
Pollen of <i>Quercus alba</i>	0.7	<1
Auxin B crystalline	2.3×10^5	2.5×10^5
Hetero-auxin crystalline	2.8×10^5	4×10^5

Avena test because a greater range of concentrations may be observed. The *Avena* test, however, is preferable in a quantitative sense.

More quantitative expression of the auxin action can be obtained by classifying the curvatures, as the example of table II shows. The plants

TABLE II.

Auxin curvatures estimated according to valuation given in text. Each figure mean of 20 plants. 5 plants per bottle.

	32 units/cc	8 units/cc	2 units/cc
1 cc per bottle	3.5	0.8	0
0.5 cc per bottle	1.9	0.4	0
0.25 cc per bottle	1.6	0.4	0

were slit over a length of 15 mm and placed upside down in 1.0, 0.5, or 0.25 cc of solution in bottles with an inside diameter of 1 cm. The curvature of each plant was valued according to the following description:

0 = no auxin reaction, 2 halves concave at the outside over their whole length (see figure).

1 = slight auxin reaction, trace of convexity in limited region.

2 = definite auxin reaction, ends of both halves approximately parallel.

3 = fair auxin reaction, ends bent inwards (see figure).

4 = strong auxin reaction, ends just touching.

5 = very strong auxin reaction, both halves crossing at end.

6 = very strong auxin reaction, halves crossing midway or at base (see figure).

In table II the curvatures are given as means of 20 plants each. It can be seen that the curvatures in the 8 u/cc solution are just $\frac{1}{4}$ of

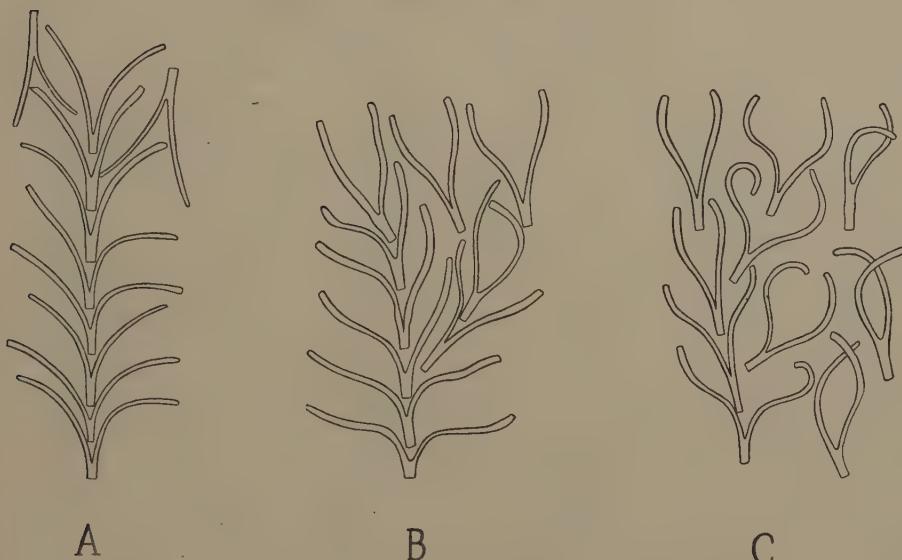


Fig. 1. Curvatures in split sections of pea stems, immersed in
a. water.

- b. solution containing 30 units per cc, (curvature about no. 3).
- c. solution containing 150 units per cc, (curvature about no. 6).

those in the 32 u/cc, whereas the amount of solution has a smaller effect. It is clear that good quantitative determinations can be made with this method of estimation. Also the method is quick and easy.

As the estimations mentioned in the foregoing paragraph have the drawback of being subjective, especially since the value of the numbers given is completely arbitrary, some experiments were carried out in which the curvatures were measured with a graduated arc, as in the *Avena* test. The measured angle was comprised between the tangents to the extreme tip and to the region where the concave curvature due to tissue tension changes into the concave auxin curvature. This method, however, takes much more time and is not recommended as a substitute for the *Avena* method. The peas were split apically over a length of 2.5 cm and placed in petri dishes filled with 20 cc of solution. Most dishes were placed in the dark room at 25° C., some at 25° C. in white light (incandescent lamps) of approximately 1000 meter-candle intensity, and one in subdued daylight in an ordinary room at 16—20° C. The results are given in table III. It is clear that there is no difference between the reactivity of short plants (ca 6 cm) and long ones (ca 12 cm), just as in the *Avena* test. It is best to cut off the upper 5 mm of the stem, as this part does not curve in the described way with auxin; its presence even slightly decreases the amount of the curvature. If a longer

TABLE III.

Auxin curvatures in degrees. Split pea shoots floating in solutions. Measurement 20 hours after beginning. Each figure is the mean of at least 20 curvatures; variation indicated as mean error.

units/cc	150	60		30	15	0
length of plants	long	long	short	long	long	long
Dark, extreme tip cut off		62	67.5			
Dark, 5 mm tip cut off	87 \pm 13	70 \pm 7	74	37 \pm 5	21 \pm 3	ca — 25
Dark, 10 mm tip cut off		45				
Dark, short incision		44				
Light, 25° C., 5 mm tip cut off	69 \pm 6	26 \pm 4				ca — 25
Light, 18° C., 5 mm tip cut off		75 \pm 7				

part of the stem has been cut, part of the reacting tissue is removed, so that the curvatures are considerably smaller. The latter is also the case if the median incision is not deep enough. Most interesting, however, are the experiments in the light. The plants in the subdued daylight, at a considerably lower temperature, gave essentially the same curvatures as the plants in the dark. However, they were exposed to the light only for the first 2 hours, since after that the evening fell, so that it is possible that the reaction took place in the dark. Nevertheless in this experiment it is proven that the reaction is not affected by temporary illumination with subdued light, and does not require a constant temperature in order to give almost quantitative response. The experiments at constant high light intensity prove that too much light decreases the sensitivity of the plants (cf. VAN OVERBEEK 1933). It is clear that this test is quantitative even under uncontrolled conditions, and that no special equipment is necessary at all. The plants can be grown in an ordinary room under a dark cover, treated in subdued daylight and the reactions can take place in the same room under dark cover, without taking any special precautions to insure a constant temperature. A second interesting general conclusion can be drawn from the quantitative relations between concentration of auxin and rate of curvature. In this case the latter is a linear function of the log of the concentration, at least in the dark. In the light the relation seems to be a different one, which makes it questionable whether too much stress should be laid on the logarithmic relation. In *Avena*, the curvature, and also the straight growth, is a direct linear function of the auxin concentration (WENT 1928, VAN DER WEY 1931, THIMANN and BONNER 1933). Hence it is likely that the curvature in *Avena* has a completely different mechanism from that in *Pisum*. The pea test has the practical advantage that it is applicable over a

larger range of concentration. In the experiment of table III it was possible to distinguish quantitatively differences over the range from 6 to 150 growth substance units per cc.

Specificity and reliability of the test.

Hundreds of solutions have been tested already with the pea test; in most cases *Avena* tests were run parallel for comparison. For the latter determinations I am indebted to Dr. K. V. THIMANN and Mrs. F. DOLK. Without exception both tests gave exactly the same qualitative results, and also the quantitative agreement was remarkable. In the few cases of seeming discrepancy the pea test was the more reliable as duplicate determinations with the *Avena* test showed.

A number of pure organic and inorganic substances from very different chemical groups are completely inactive in the pea test; thus it is unnecessary to mention them. FITTING's objection (1933) to the *Avena* test, that not enough different pure chemicals have been tried to prove the absolute specificity of the method is unfounded; in Utrecht, Pasadena, and many other laboratories hundreds of chemically pure substances have been tried. In the very few positive cases the presence of minute amounts of auxin as impurity could be proven. Because of the complete specificity to auxin these negative results have not been published.

To be completely certain that the pea test is a response to auxins only, the activity of crystalline auxin preparations was tested. Hereby I express my sincere thanks to Prof. F. KÖGL for sending these preparations. The auxin *A* was inactive upon receipt; neither *Avena* or peas reacted at all. Auxin *B* and hetero-auxin both were completely active, giving the same relation of activity in peas and *Avena* as impure auxin *A* preparations do (see table I).

There are some cases in which the higher concentrations of certain solutions do not give an auxin curvature, whereas further dilutions do. In *Avena* this is a well known effect in very high concentrations and due to sideways leakage of auxin. In peas it may be due to:

1. the presence of toxic substances, directly injuring the reacting cells,
2. inhibition of the auxin reaction by special chemicals.

In the first case the toxicity mostly causes loss of turgidity, so that it is easily recognizable. In many crude extracts the concentration of toxic substances sometimes is so high, that there is but a narrow range of concentrations giving positive reactions, but in most cases the active range is from 10—100 times the critical concentration (i. e. the concentration which just gives a visible reaction).

As examples of the second case may be mentioned Cu-acetate and Ni-acetate. If added to auxin solutions in concentrations of 0.001 M ($MnSO_4$ in 0.01 M) no curvatures occur. A concentration of 0.0001 M (0.001 $MnSO_4$) has no detectable effect. With the *Avena* test 0.002 M

Cu-acetate gave a decrease in the auxin curvature of about 60 %. So it seems that the *Avena* test is somewhat less sensitive to traces of copper than the pea test. Inositol in 0.5 and 0.1 % solutions inhibits the auxin curvatures in peas completely, and 0.02 and 0.004 % partially; lower concentrations not at all.

High concentrations of auxin themselves do not decrease the degree of curvature at all in peas, as contrasted with the *Avena* test; e. g. a concentration of 0.02 mg/1 of auxin *B* gives a visible curvature, 9 mg/1 a much stronger one. With hetero-auxin the corresponding figures are 0.015 and 15 mg/1, i. e. a concentration range of 1000 times. Higher concentrations have not been used, but it is unlikely that with them the rate of curvature will decrease again.

Mechanism of the curvatures.

The following experiments and considerations may serve partially to elucidate the problem of the mechanism of the auxin curvatures in split pea shoots.

1. The curvatures are caused by auxins, so most likely they have to do with cell wall plasticity and growth. However, the logarithmic relation between curvatures and auxin concentration suggests that this is not a phenomenon due to straight growth.

2. The growth of the apical 25 mm of 4 sets of 15 etiolated pea shoots was measured with a horizontal microscope. They had been decapitated 7 hours before. In 2 sets a median cut was made not reaching either end so that the halves could not spread. Then they were inverted and placed with their tips in water or in auxin solution (about 100 units/cc).

Growth in water, not split: 0.26, split: 0.19 mm.

Growth in auxin, not split: 0.64, split: 0.62 ± 0.057 mm.

This means that a wound as made in splitting the peas does not appreciably change the growth rate of the whole shoot nor does it affect the reaction on auxin.

3. Hence we must conclude that in the auxin curvatures either the growth of the epidermis is increased or that of the wound side is decreased.

4. Even the most rapidly growing shoots have a tissue tension causing the halves to bend outwards, so that even with a generous auxin supply the epidermis (with the neighbouring cells) grows slower than the rest of the shoot. Strips of epidermis do not grow in auxin after their initial shortening, while shoots with epidermis removed grow but slightly faster than intact shoots. So, when supplied with auxin, the epidermis does not change its properties markedly, at least not enough to explain the curvatures. BONNER (1934), in explaining the acid curvatures, reached the same conclusion with the epidermis of coleoptiles of *Avena*.

5. The only possible explanation remaining is an active shortening reaction of the cells bordering the cut surface. This can only be a reaction of one or a few cell layers as otherwise the growth rate of the split shoot ought to be influenced (cf. 2). It is supposed that the increased plasticity of the cell wall (cf. 1) freed of the tissue tension at the cut side, makes the cell-extend more or less in the radial direction, thereby shortening its longitudinal dimension, like a muscle. Such a thickening as is here supposed in single cells has, in fact, been observed to some degree in the whole shoot treated with auxin after a strip of epidermis has been removed. The growing region will then increase its diameter from 10—25 %.

6. If the thickening reaction of the wound surface cells is the primary auxin reaction, the secondary shortening reaction is not likely to have a linear relation to the primary reaction, but the relation will probably be more or less logarithmic, as a rough mathematical consideration shows; the relation found experimentally is just of this type.

7. If the epidermis is first peeled off, and the shoots are subsequently split, the tissue tension curvatures in water are somewhat stronger, but no auxin curvatures occur at all. This is easily explained by the symmetrical wound surfaces, at both sides of the split halves.

8. At first it was thought that the primary reaction taking place was a partial inactivation of auxin near the wound surface. However, in that case auxin curvatures should not occur in plants lacking the oxidase system necessary for the oxidative destruction of auxin (THIMANN, 1934). But leaf stalks of *Malva parviflora*, if split and treated like pea shoots, give similar auxin curvatures. Moreover it might then be expected that curvatures with auxin B and heterauxin should differ quantitatively, compared with *Avena*, since these two compounds differ in the ease with which they are oxidised. This is not the case, as table I shows.

REFERENCES.

BONNER, J. F. (1934). *Protoplasma*, (in press).
 DOLK, H. E. and THIMANN, K. V. (1932). *Proc. Nat. Acad. Sci.* 18, 30.
 KÖGL, F., HAAGEN-SMIT, A. J. and ERXLEBEN, H. (1933). *Zeit. physiol. Chem.* 214, 241.
 LAIBACH, F. (1933). *Ber. d. Bot. Ges.* 51, 386, 1933.
 LAIBACH, F. (1934). *Der Züchter*. 6, 49.
 LOEWE, S. (1933). *Handbuch der Pflanzenanalyse*. Bd. 4. Tl. 3. III. 1005.
 OVERBEEK, J. VAN. (1933). *Dissertation, Utrecht*.
 THIMANN, K. V. (1934). *J. Gen. Physiol.* (in press).
 THIMANN, K. V. and BONNER, J. F. (1933). *Proc. Roy. Soc. B.* 113, 126.
 WEY, H. G. VAN DER. (1931). *Proc. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam*, 34, 874.

**Botany. — Versuche über den Einfluss des Kochsalzgehalts in der Nähr-
lösung auf die Entwicklung von *Salicornea herbacea* und auf die
Zusammensetzung der Salze im Zellinnern dieser Pflanze. Von
M. v. Eijk. (Communicated by Prof. J. C. SCHOUTE.)**

(Communicated at the meeting of September 29, 1934).

Die Halophyten nehmen, wenn sie auf einem salzreichen Substrat wachsen entweder fast gar keine Salze auf oder sie speichern diese in grossen Mengen in ihrem Gewebe. Kulturversuche mit Pflanzen vom letztgenannten Typus haben gezeigt, dass die Zusammensetzung der Nährlösung und deren Konzentration einen grossen Einfluss auf die Entwicklung haben. Da in diesem Falle das Plasma nicht imstande ist, sich vor einer Überschwemmung von Ionen zu schützen und diese im Zellinnern die Lebensvorgänge spezifisch beeinflussen, so kommt der inneren Ionenkonzentration eine grosse Bedeutung zu.

Wertvolle Angabe liegen schon über die Aufnahme und innere Konzentration des Chlor-Ions vor; wie sich zu gleicher Zeit die anderen Ionen verhalten, ist wenig untersucht worden. Für das kolloidale System der Zelle fällt jedoch nicht nur der Gehalt von einem einzelnen Ion ins Gewicht, sondern wie die Konzentrationen von allen Ionen sich zu einander verhalten.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. WEEVERS habe ich bei einem typischen Vertreter der salzspeichernden Halophyten (*Salicornea herbacea*) untersucht, wie die Speicherung der Ionen beim wechselnden Gehalt des Chlornatriums in der Nährlösung ist; dabei beschränkte ich mich auf die Elemente Na, Ca und Cl.

Sal. herb. ist in Wasserkulturen gezogen. Die Nährlösung ist eine künstliche Seesalzlösung nach BRENNER, modifiziert durch MONTFORT und BRANDRUP. Diese enthält weder N noch Fe und ist also nicht für eine längere Versuchsdauer geeignet. Deshalb habe ich diese Elemente noch hinzugefügt, und durch Hinzugabe von KOH die Wasserstoffionen-Konzentration wieder gleich dem Wert des normalen Seewassers gestellt. Die Zusammensetzung ist dann die folgende:

H_2O 1000 cc.; KNO_3 0.98 g.; $MgCl_2 \cdot 6aq.$ 5.2 g.; $MgSO_4$ 3.1 g.; $Ca(NO_3)_2$ 1.85 g.; $NaBr$ 0.08 g.; KJ 0.0002 gr.; KH_2PO_4 0.2 g.; Borax 0.009 g.; $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 0.1 g.

Das NaCl ist in abgestuften Mengen zugefügt (0 %, 0.6 % u.s.w. bis 3 %). Die Salzkonzentration ohne das Natriumchlorid ist also 1.15 %. In Tabelle 1 ist gegeben wieviel Na und Cl die Lösung bei jeder Konzentration enthält.

M. VAN EJK: VERSUCHE ÜBER DEN EINFLUSS DES KOCHSALZGEHALTS
IN DER NÄHRLÖSUNG AUF DIE ENTWICKLUNG VON SALICORNEA
HERBACEA UND AUF DIE ZUSAMMENSEZUNG DER SALZE IM ZELL-
INNERN DIESER PFLANZE.





Abb. I. Wasserkulturen von *Sal. herb.* Die Nährlösung enthält 1,15 % an Salzen, dazu kommt die aufgezeichnete Menge NaCl (also 0 g, 24 g und 30 g pro 1000 cc H_2O).

TABELLE I
Na- und Cl-Gehalt der Kulturlösung nach verschiedenem NaCl Zusatz.

Zugesetzte NaCl Menge in %	g. Na pro 1000cc. Lösung	Grammionen Na	g. Cl pro 1000 cc. Lösung	Grammionen Cl
0	0.02	0.0009	1.82	0.05
0.6	2.38	0.10	5.47	0.15
1.2	4.74	0.21	9.12	0.25
1.8	7.10	0.31	12.77	0.36
2.4	9.51	0.41	16.30	0.46
3	11.81	0.51	20.07	0.56

Die *Salicornia* Samen¹⁾ sind gekeimt in feuchtem, mit verdünntem Seewasser (1:2) durchtränktem Sand; wenn die Keimpflanzen etwa 2 cm. gross waren, so wurden sie auf die Wasserkulturen übertragen.

Obwohl für die Landhalophyten die Keimungsbedingungen im Süßwasser am Günstigsten sind, so ist doch für die normale Entwicklung von *Salicornia* die Anwesenheit von Kochsalz im Boden unbedingt erforderlich. Das Optimum der das Wachstum fördernden Wirkung der Salzkonzentration ist ziemlich breit; in den Kulturen mit 1.2—2.4 % NaCl war kein Unterschied zu beobachten. Mit 0.6 % NaCl in der Nährlösung ist die Entwicklung etwas geringer, aber doch viel besser als ohne Kochsalz. Unter letztergenannten Bedingungen zeigen die Pflanzen nur eine kümmerliche Entwicklung.

Auffallend ist auch die hemmende Wirkung, welche das Chlornatrium in einer höheren Konzentration ausübt.

Zwar ist in einer 3 % NaCl-Lösung das Wachsen noch nicht ganz eingestellt, aber die Pflanzen zeigen deutlich, dass das Maximum der im Laufe der Gesamtentwicklung ertragbaren Kochsalz Konzentration auch bei mir recht niedrig ist. (siehe Abb. 1). Das mittlere Trockengewicht illustriert das oben Erwähnte sehr gut (Tab. 2).

TABELLE 2

Mittlere Trockengewichte von *Salicornia* nach 3 monatigem Aufenthalt auf einer künstlichen Seewasserlösung mit abgestuften Mengen NaCl.

NaCl Konzentration in % . . . :	0	0.6	1.2	1.8	2.4	3
Mittleres Trockengewicht in mg.	50	116	128	121	138	68

Ähnliche Versuche hat schon KELLER angestellt. Im Vergleich mit

¹⁾ Die Samen sind gesammelt im Wieringermeer von Herrn Ir. W. FEEKES wofür ich ihm meinen besten Dank ausspreche.

meinen Resultaten war das Optimum der wachstumfördernden Salzkonzentration viel beschränkter.

Ganz anders verhält es sich mit der morphogenen Wirkung des Chlornatriums auf die Sukkulenz. Mit steigendem Salzgehalt nimmt die Sukkulenz immer zu.

Die Pflanzen sind gut gesund und zeigen die genannten Unterschiede deutlich. Zu bemerken ist jedoch, dass *Salicornea* in Wasserkulturen ziemlich klein bleibt. Bei Forschern die ebenfalls Kulturversuche mit diesen Pflanzen angestellt haben, ist dasselbe zu beobachten.

In früheren Versuchen mit natürlichem Seewasser unter Zugabe von Nährsalzen nach KNOP war die Entwicklung noch viel geringer.

Nachdem wir gesehen haben welchen Einfluss die wechselnden Kulturbedingungen auf *Salicornea* haben, dürfte ich jetzt die Resultate meiner Versuche über die Aufnahme der Elemente Na, Ca und Cl besprechen.

Nach Trocknen des Pflanzenmaterials bei 105° C. ist es im geschlossenen Veraschungsapparat nach TSCHOPP nass verascht. Diese Methode hat den Vorteil, dass kein Verlust von nicht hitzebeständigen Mineralstoffen auftritt. Für die Chloranalyse ist 20 mg. Trockensubstanz mit Salpetersäure verascht und der entwickelte HCl in einer AgNO_3 -Lösung (0.01 N) destilliert und ist weiter der Methode von S. PRIKLADOWIZKY und A. APOLLONOW gefolgt worden. In 80 mg. Trockensubstanz ist das Natrium bestimmt nach der Methode von KRAMER und GITTLEMAN in der Modifizierung nach ROURKE, das Kalzium nach WIDMARK und VAHLQUIST. Diese Menge genügt für Doppelbestimmungen. Die Methoden gestatten es die Elemente in Mengen von 0.2—0.5 mg. mit einem Versuchsfehler von 2—3 % zu bestimmen.

Die Ergebnisse dieser Analysen sind in Tabelle 3 zusammengestellt worden. Alle Werte sind pro mg. Trockensubstanz berechnet. Ich bin mir vollkommen darüber klar, dass gegen diese Bezugsgrösse Bedenken zu erheben sind. In diesen Versuchen sind jedoch hauptsächlich die Ionenverhältnisse beobachtet worden und diese sind von den gebrauchten Einheiten unabhängig.

In der Tabelle sind auch noch die Analysen von Pflanzen aus der freien Natur mitgeteilt. Diese sind nicht ohne weiteres mit den anderen Analysen zu vergleichen, weil von diesen Pflanzen nicht bekannt ist unter welchen Salzverhältnissen sie gewachsen sind. Der Standort war im Wieringermeer, einem vor einigen Jahren trockengelegten Teil der Zuiderzee (Holland). Nach Schätzung des Herrn Ir. W. FEEKES enthielt der Boden, in der Tiefe von 10—25 cm., 15—20 mg. NaCl pro 1000 cc. Bodenwasser.

In Abbildung 2 sind die Mittelwerte des Natriums, Kalziums und Chlors, in Milligrammionen grafisch dargestellt worden.

Daraus geht hervor, dass im Zellinnern keine aequivalenten Mengen der Na und Cl Ionen vorhanden sind; die Konzentration des Na ist fast

TABELLE 3

Konzentration des NaCl in der Nährlösung	Zahl der Pflanzen	Frischgewicht in g.	Trockengewicht in mg.	mg. pro 50 mg. Trockensubstanz			Mittelwerte in mg. pro 1 g. Trockensubstanz		
				Cl.	Na.	Ca.	Cl.	Na.	Ca.
0 %	2	1.17	128	3.603	1.216	0.691			
	5	1.82	236	3.778	1.054	0.806	74	19.6	16.8
	22	1.95	277	3.724	0.815	0.928			
0.6 %	2	2.70	268	4.702	3.850	0.337			
	2	2.56	259	5.166	3.962	—	106.0	76.0	7.3
	12	2.85	304	5.963	3.622	0.393			
1.2 %	2	2.49	201	6.364	5.404	0.256	138.8	98.3	5.1
	1	3.37	210	7.493	4.450	0.256			
1.8 %	1	2.20	180	7.810	6.095	0.264			
	1	2.35	192	7.735	5.712	0.215	167.2	129.4	5.3
	14	2.20	405	8.908	6.991	0.288			
3 %	2	2.51	227	8.490	6.672	0.238			
	3	2.71	254	8.372	7.538	0.193	185.3	151.1	4.7
	13	3.46	369	10.76	8.124	0.268			
Pflanzen aus dem Wieringermeer				3.391	2.585	0.222	67.8	51.7	4.4

immer die grössere. Dieses Resultat ist unerwartet, da in der Nährlösung wegen der grossen Mengen $MgCl_2$ die Konzentration des Chlors grösser ist als die des Natriums (siehe Tab. 1). Vielfach hat man aus dem Cl-Gehalt der Pflanzen Rückschlüsse in Bezug auf die Aufnahme von Kochsalz gezogen, indem man im Zellinnern eine dem Cl aequivalente Menge Chlornatrium angenommen hat. Wie aus diesen Versuchen hervorgeht ist dies nicht ohne weiteres erlaubt.

Eine Ausnahme machen die Kulturen, welche in einer Nährlösung ohne Kochsalz gezogen sind. Nun enthalten die Pflanzen eine viel geringere aequivalente Menge Na als Cl. Vielleicht ist dies die Folge der Zusammensetzung der Kulturlösung, da der Chlorgehalt vielmals grösser ist als der des Natriums ($55 \times$). Dies wird wohl nicht ohne Einfluss auf das innere Verhalten dieser Elemente sein.

Weiter ist bemerkenswert, dass die Pflanzen, welche nicht Kochsalz zur Verfügung haben, doch eine so grosse Menge Na in ihrem Gewebe ent-

halten. Die Nährlösung enthält jedoch nur sehr geringe Quantitäten Na. Salicornea rafft also das Natrium stark an sich und speichert es in ihrem Gewebe auf.

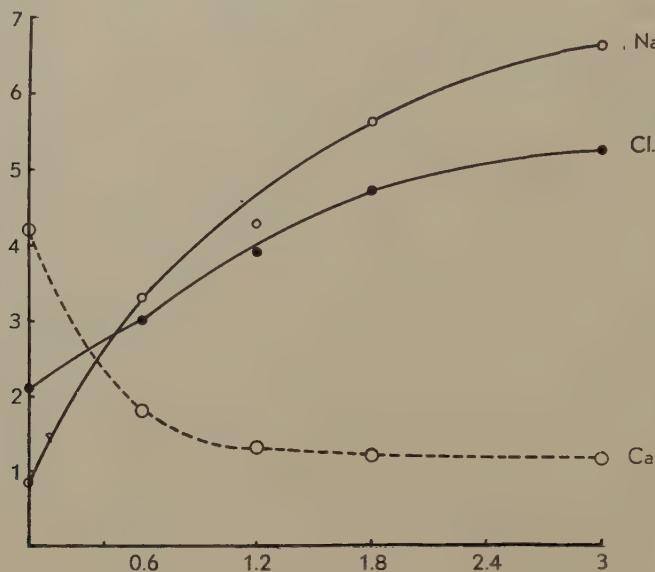


Abb. 2.

Grafische Darstellung der Na, Ca und Cl Mengen pro 1 g. Trockensubstanz von Sal. herb. bei verschiedenem NaCl-Gehalt der Nährlösung.
 Abszisse: die NaCl Konzentration in der Nährösung in %.
 Ordinate: die Na, Ca und Cl Menge in Milligrammionen.
 Die Ca Mengen sind 10 mal vergrössert dargestellt.

Obwohl Kochsalz für die optimale Entwicklung von Salicornea notwendig ist, so wirkt doch eine reine Salzlösung giftig. Geringe Quantitäten von Ca-Ionen genügen schon diese Giftigkeit zu beseitigen, sodass in einem Gemische von beiden Salzen die Pflanzen am Leben bleiben können. Es ist naheliegend die Folgerung zu ziehen, dass auch im Zellinnern die beiden Ionen in irgend einer Beziehung zueinander stehen. ILJIN nimmt vor allem die antagonistische Wirkung der Ionen, namentlich des Kalziums, als Ursache der erhöhten Salzbeständigkeit an. Deshalb habe ich in diesen Versuchen die quantitativen Verhältnisse von Na- und Ca-Ionen unter oben genannten Salzbedingungen bestimmt.

Mit steigender Kochsalzkonzentration im Boden nimmt im Zellinnern die Na Quantität zu, das Ca dahingegen stark ab, obwohl letzteres stets in konstanten Mengen den Nährsalzen zugefügt worden ist (siehe Abb. 2). Indem die Pflanzen auf kochsalzfreiem Boden pro 1 g. Trockensubstanz 16.8 mg. Ca enthalten, ist dieser Wert, wenn sie bei 3 % NaCl wachsen, nur 4.7 mg. Auf das Trockengewicht berechnet ist also eine absolute Abnahme des Ca festzustellen. Ob wirklich das Kalzium bei höheren Salzkonzentrationen in geringeren Mengen aufgenommen wird, ist, weil die Pflanzen nicht bei jeder Salzkonzentration eine gleiche Menge organische

Substanz zu enthalten brauchen, nur dann zu entscheiden, wenn man den Durchschnittsgehalt an Ca pro Pflanze bestimmt. Das Material reichte leider nicht dazu aus.

Weil die Menge Natrium im Gewebe bei höherer Kochsalzkonzentration im Aussenmedium immer grösser wird, fällt das Verhältnis Na : Ca sehr stark ab. Ohne Kochsalz verhalten sich die aequivalenten Mengen Na : Ca wie 1 : 0.485; mit 3 % im Boden ist es 1 : 0.018; also ist die relative Menge Ca 27 mal geringer als im ersten Falle.

KELLERS Versuche mit Atriplex Arten aus der Russischen Steppe führten zu einem ähnlichen Ergebnis. Die Pflanzen, auf kochsalzfreiem Substrat gewachsen, haben viel mehr Kalzium in ihrem Gewebe wie diejenigen mit 3 % NaCl in der Nährlösung.

Wie oben mitgeteilt, hat Salicornea ihre optimale Entwicklung bei einem Kochsalzgehalt von 1.2—2.4 %, diese Pflanzen haben ein Na/Ca Verhältnis von 1 : (0.030—0.023).

Zusammenfassend ist festzustellen, dass NaCl in der Nährlösung einen grossen Einfluss auf Entwicklung und Wachstum von Salicornea herbacea hat.

Auch ändern sich, während das Na und Cl, mit steigender Kochsalzkonzentration in der Aussenlösung, stark zunehmen, die quantitativen Ionenverhältnisse im Zellinnern sehr; das Ca nimmt, relativ und auf das Trockengewicht berechnet, stark ab. Inwieweit aber der Natrium-, Kalzium-, Chlor-Gehalt oder die quantitativen Verhältnisse von Na und Ca für die Unterschiede im Wachstum und Sukkulenz entscheidend sind, muss noch näher untersucht werden. Dabei darf man nicht ausser Acht lassen, dass auch die anderen Ionen von grosser Bedeutung sein können.

Cl und Na sind nicht in aequivalenten Mengen Vorhanden.

LITERATUR.

ILJIN, W. S. Anpassung der Halophyten an konzentrierte Salzlösungen, *Planta* 1932.

KELLER, B. A. Versalzung, Transpiration und Salzspeicherung im Zellinnern der Pflanze bei *Atriplex verruciferum*, *Arb. d. Pflanzenökol. Versuchsstat. Woronesh*, 1929, Ref. *Botanisches Centralbl.* 1930, Bd. 158.

_____ Halophyten- und Xerophyten-Studien, *Journ. of Ecology* 1925.

MONTFORT und BRANDRUP, W. Physiologische und pflanzengeografische Seesalzwirkungen. II. Ökologische Studien über Keimung und erste Entwicklung bei Halophyten, *Jahrb. f. wiss. Botanik* 1927, Bd. 66.

PRIKLADOWIZKY, S. und APOLLONOW, A. Jodometrische Mikromethode zur Bestimmung der Chloride, *Biochem. Zeitschr.* 1928, Bd. 200.

ROURKE, M. D. On the determination of the sodium content of small amounts of serum or heparinized plasma by the iodometric method, *Journ. of Biol. Chem.* 1928.

TSCHOPP, E. Ein neuer Universalapparat für die Mikroanalyse, *Biochem. Zeitschr.* 1928, Bd. 203.

STOCKER, O. Das Halophytenproblem, *Ergebnisse der Biologie*, 1929, Bd. III.

WIDMARK, G. und VAHLQUIST, B. Zur Microbestimmung von Calcium und Phosphor im Blute und im Gewebe, *Biochem. Zeitschr.* 1931, Bd. 230.

*Pflanzenphysiologisches Laboratorium der
Universität Amsterdam.*

Medicine. — *Experimental catatonia by means of derivatives of mescaline and adrenaline.* By L. NOTEBOOM. From the neurophysiological laboratory (Dr. H. DE JONG) of the neurological clinic of the University of Amsterdam (Professor Dr. B. BROUWER). (Communicated by Prof. B. BROUWER).

(Communicated at the meeting of September 29, 1934).

The idea of experimental catatonia, formed by DE JONG and BARUK¹⁾, consists of the following phenomena, which may be considered as an analogue of the syndrome of the human catatonia:

a) At a lower dosage:

1. Catalepsy; i.e. the active retaining of passively given postures.
2. Negativism: passive or active resistance against change of already assumed attitudes.
3. Autonomic phenomena: Polypnoea, salivation, etc.

b) At a higher dosage:

Hyperkinesia and abnormal postures.

Later it became apparent to DE JONG²⁾ that also mescaline and a great number of other substances in part of their field of action may cause catatonic phenomena. In this connection he arrived at the formulation that experimental catatonia is a frequently occurring reaction of the central nervous system.

The question which gave occasion to this investigation was whether there is a connection between the chemical formulas of the various substances which exhibit this catatonic action, in other words whether there would exist a chemical "catatonizing nucleus".

The substances of which it has been proved that they produce such a catatonic action are numerous; of most of them, however, a very accurate dosage is necessary in order to obtain a sufficient effect. Only with bulbo-capnine and mescaline it is possible, with fairly different doses, yet clearly, to demonstrate the various phenomena.

Mescaline, a strongly acting catatonicum³⁾ of simple chemical composition, has been the starting-point for the greater part of this investigation.

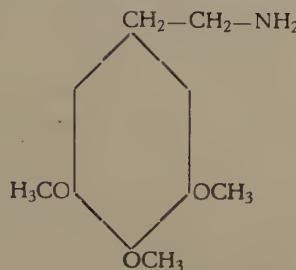
¹⁾ H. DE JONG and H. BARUK: "La catatonie expérimentale par la bulbocapnine". Masson 1930.

²⁾ H. DE JONG: "Die experimentelle Katatonie als vielfach vorkommende Reaktionsform des Zentralnervensystems". Zeitschr. f. d. ges. Neur. u. Psych. 1932, Bd. 139, 3/4 Heft, bl. 468.

Annales médico-psychologiques. N°. 2, Février, 1933, N°. 2.

³⁾ —————: Ueber Meskalin-Katatonie, etc. Proceedings Kon. Akad. v. Wetensch Amsterdam. Vol. XXXIII N°. 9, 1930.

First several derivatives of mescaline were examined, which at the centre as well as at the side chain were varied.



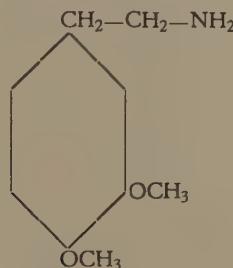
Mescaline. 3, 4, 5-trimethoxy-phenyl-aethyl-amine.

The firm HOFFMAN LAROCHE, of Basel, has been so kind as to compound the substances for our laboratory disinterestedly, for which we here wish to express our great indebtedness.

The substances in the form of hydrochloric salts were readily soluble in water; they were subcutaneously injected in cats in progressive doses.

We now give a summary of the results which varieties of mescaline.

I. *Substance 1949.*



3, 4-dimethoxy-phenyl-aethyl-amine.

This substance clearly appeared to give the syndrome of experimental catatonia in cats, as appears from some typical instances of the many protocols.

The investigation was made on tame, fairly quiet cats of the female sex, as it had appeared that wildness and restlessness of the animals disturbed the experiments and retarded the effect of the catatonizing substances. Loud noises and changes into bright light hindered the experiments as well and made it much harder to judge. Even with strongly acting substances comparatively small matters can form a considerable impediment in finding the correct dosage. For these experiments the cat is particularly suited, as one is mostly well acquainted with her nature and movements and she does not, as the rabbit, sometimes by touching get into a cataleptoid state (so-called "hypnotic catalepsy"). Some orientating experiments were also carried out on mice.

The following may serve as an example of one of the protocols:

Cat B. Weight 2.7 Kg. Tame and lively animal, is easily injected.
11.45 Injection of 150 mg of substance 1949.

- 12.10 Salivation, vomiting, lack of motility. Wide pupils, slightly responding to light. Shyness and tendency to hide, which makes the impression that the animal is afraid.
- 12.15 Stands for a moment in the same posture.
- 12.20 Still in the same posture, the head is moved in a normal manner, reacts also affectively; stands for about a quarter of an hour in unusual, difficult postures, which she has been given.

Conclusion: Catalepsy, negativism and some autonomic phenomena in doses of 40 to 60 mg of the substance to every Kg of the cat. Hyperkinesiae were seen in the cat only in a short stage just before the fatal dose. Consequently in this experimental animal the hypokinetic phenomena of catatonia can be shown most distinctly.

By means of some experiments on mice, however, it appeared clearly that the complete syndrome of catatonia may be obtained by varying the dose.

A. Moderate dose :

Mouse, 18 gr. Motility normal. August 4, 1931.

11 o'clock Injection of $\frac{1}{2}$ cc (2.5 mg).

- 11.10 Placed on the Bunsen burner, she goes down and stops, the forelegs resting on the transverse projection, the head downward, and the hind legs upward against the burner; remains in this posture for a considerable time.

B. Gradually progressing dose :

Mouse, 19 gr. August 3, 1931.

11 o'clock Injection of $\frac{1}{2}$ cc (2.5 mg).

- 11.10 Mouse is placed on the Bunsen burner, goes down, sits perfectly still for a considerable time with the forelegs on the transverse projection, the hind legs up, and the head down.
- 11.20 Distinct catalepsy.
- 11.25 2nd injection of $\frac{1}{2}$ cc.
- 11.30 marked catalepsy.
- 11.35 3rd injection of $\frac{1}{2}$ cc: still strongly cataleptic; also shows active and passive negativism.
- 11.45 4th injection of $\frac{1}{2}$ cc: when placed on the Bunsen burner, she remains there, sitting perfectly still.
- 11.50 At the 5th injection of the same dose the animal sits on the table without moving; she cannot very well hold on to the Bunsen burner any longer.
- 11.55 Another injection of the same dose makes the animal stand actively on her legs on the table; she still shows a marked negativism.
- 12.00 Injection of $\frac{1}{2}$ cc. The mouse, when placed at the foot of the Bunsen burner, tries to climb up, falls down, gets some convulsions, and sits still on the table.

12.05 The mouse makes some "mechanical" walking movements; if the animal is put on her side, walking movements occur, followed by some convulsions.

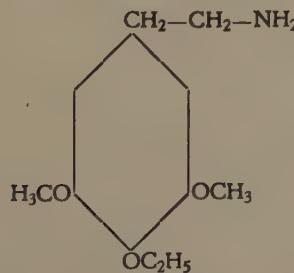
Conclusion: Catalepsy, negativism, not strongly pronounced hyperkinesiae, then convulsions, so complete catatonia.

Another protocol is given here, from which it appears that at a small increase above the medium dose an intermediary stage occurs, just as with bulbocapnine, which influences the motility little to not at all. If the dose is still more increased, paralyses and convulsions occur. The following protocol gives an example of the dosage of 200 mg to a cat of 2.5 Kg.

- 4.00 Injection of 200 mg of substance 1949.
- 4.10 Motility normal.
- 4.15 Retarded movements. The cat looks round and swings her tail. If pushed, she slightly resists change of posture (negativism), responds normally to stroking by rubbing her head against one (sensorium retained).
- 4.20 No salivation, moves still spontaneously but slowly; her look becomes staring. Begins spontaneously to walk backwards.
- 4.25 Vomiting. Motility retarded.
- 4.30 Climbs up against the bars, tendency to stretch, stands for a moment in the posture in which she has been placed; reaction to sounds and motility almost normal.
- 4.40 Resists change of attitude (negativism), stands unsteadily on her legs, walks spontaneously.
- 4.50 Remains in the same posture, movements unsteady.

The final conclusion of substance 1949 in the cat (at a medium dose) is that catalepsy, negativism and autonomic phenomena may be aroused by it, while at the same time abnormal postures are assumed and reactions occur, suggestive of fear. If the dose is increased, paralyses, convulsions and death occur, sometimes via an intermediary stage of normal motility. In the mouse also some grosser hyperkinesiae were perceptible at the larger dosage. Putting everything together, *substance 1949 is consequently able to produce the complete phenomena of experimental catatonia.*

II. Substance 1950.



3, 5-dimethoxy-, 4-ethoxyphenyl-aethylamine.

Then there is experimented with substance 1950. This substance also clearly gave toxic phenomena, in which the catatonic element comes less strongly to the front. Phenomena of fear on the other hand dominate.

Gray cat. №. 4. Weight 3.5 Kg. Tame, quiet, easily injected. The injection is not painful.

4.05 Injection of 100 mg of substance 1950.

4.10 extremely fearful, motility normal.

4.20 fearful, motility normal.

4.30 walks and jumps in a normal way.

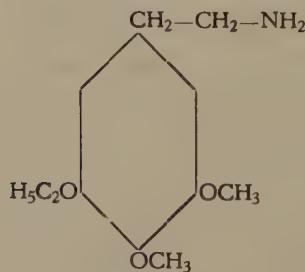
4.40 has her mouth open, still walks well. Stands with crooked back, wide pupils. Walks back, suddenly turns to different sides, runs off without cause. Dyspnoea.

5.00 Dyspnoea, hangs on the bars for a long time, jumps on the floor, walks very well, then makes unwarranted leaps and movements, all at once runs off. Moves spontaneously on the floor with small steps, crooked back and her tail between her legs.

5.10 Fearful, steals on the floor with crooked back, dyspnoea. If put on a ladder, she remains for some time in the posture in which she has been placed, responds to her surroundings with fear, bites straw, objects to being taken up, and continuously walks spontaneously with small steps, crooked back and hairs on end.

5.30 Still walks spontaneously slowly on the floor. Can walk and jump well.

III. Substance 1951.



3, 4-Dimethoxy-, 5-aethoxyphenyl-aethylamine.

A somewhat analogous picture to that of substance 1950 was presented by substance 1951.

White cat with dark spots. Weight 3.4 Kg. Tame and quiet, easily injected.

3.25 Injection 90 mg of substance 1951.

3.35 Rather shy, motility normal.

3.45 Motility normal.

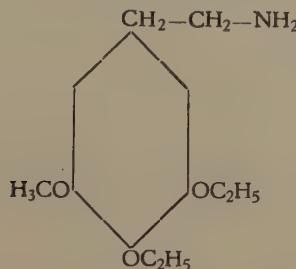
4.00 She hesitates before jumping, sits slightly shrunk up. Somewhat retarded motility, does not object to being taken up, does not hang on the bars.

4.15 Stands for about 5 minutes on the hind legs in the posture in which she has been placed, walks slowly, reacts to sounds and touch, looks round. All the time the body remains in the same posture.

4.30 Still slow, still remains standing upright. Her look is staring. Walks a little more quickly again, jumps well, sits in a corner.

4.45 Becomes more lively again, still sits slightly shrunk up, walks and jumps well, still hangs on the bars a little longer than normal.

IV. Substance 1952.



3, 4-diaethoxy-, 5-methoxyphenyl-aethylamine.

Substance 1952 produced the following phenomena :

It appeared to be a strongly toxic substance, as may be seen in the following protocol.

Black cat with white snout. Weight 3.75 Kg. Quiet cat, offers resistance when injected. Injection not painful.

3.40 Injection of 200 mg of substance 1952.

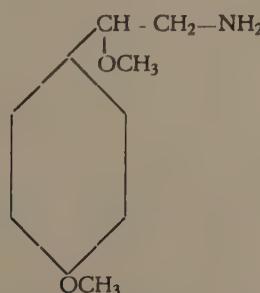
3.45 Looks round fearfully, sits shrunk up, slow in her movements, hangs on the bars, creeps slowly down and jumps on the floor, reacts little to touch. Stands for a long time upright, does not offer resistance.

4.00 Can no longer walk well, passes urine. Flaccid.

4.30 Lies on the floor, weak, reacts little, does not move spontaneously, and cannot walk.

The next day not yet able to walk, 2 days afterwards dead.

V. Substance 1953.



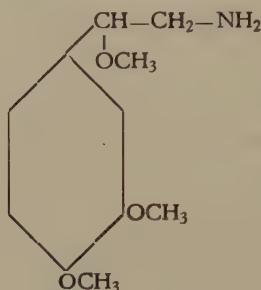
p-methoxyphenyl-, β -methoxyethyl-amine.

Black cat with white breast. Weight 4.6 Kg. Quiet, tame cat, easily injected. Injection not painful.

3.20 Injection 220 mg of substance 1953.
 4.35 Sits still, responds strongly to sounds, then looks round fearfully, retarded in the spontaneous movements. Walks and jumps well.
 5.00 Retarded; stands for a moment on the hind legs, as she has been placed; walks and jumps well.
 5.15 Tendency to stand in the same posture, walks and jumps well, wide pupils. Motility practically normal.

The next day well again.

VI. Substance 1954.

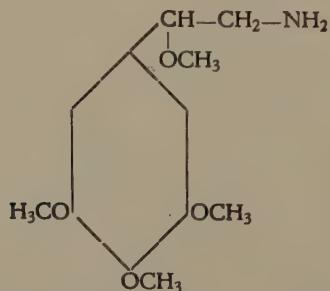


3, 4-dimethoxyphenyl-, β -methoxyethyl-amine

Gray cat. Weight 2.7 Kg. Tame and quiet. Easily injected. Injection not painful.

3.30 Injection of 100 mg of substance 1954.
 3.45 Motility retarded, suddenly spits at flies, then lies quietly in a corner.
 4.00 Pronounced retardation. Jumps normally, does not hang on the bars.
 4.15 Stands in the posture in which she has been placed. Jumps from the bars on the floor. Looks round, responds to the surroundings.
 4.30 Still slow, but more lively.

VII. Substance 1955.



3, 4, 5-trimethoxyphenyl-, β -methoxy-ethyl-amine.

Gray cat. Weight 3.25 Kg. Tame and lively. Easily injected, injection not painful.

3.25 Injection of 200 mg of substance 1955.

3.35 Motility normal.

3.45 The same.

4.00 Spits, if approached ; is slow in her movements. Stands for a long time against the bars of the cage, if she is put up against them. Mews and moves her head. Responds little to sounds and touch. Very little to sounds. Allows herself to be stroked and mews, but retains the same posture.

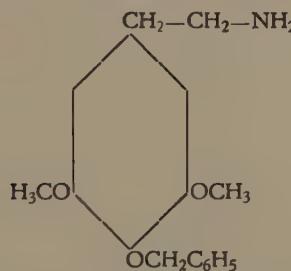
4.30 Is still standing in the same attitude. Then for about 5 minutes she hangs on the bars with her 4 paws. At last she jumps on the floor, stands in an uncomfortable posture with crooked back. Walks slowly and stiffly. Reacts little to touch, suddenly begins to spit.

4.45 Still stands on her hind legs against the bars, sometimes snatches in the air with a foreleg. Looks round, a moment afterwards again staring fixedly at one point. Spits without reason.

5.00 Has been standing on her hind legs all this time, objects to change of posture (negativism), keeps her tail in the posture in which it has been placed. If thrown down, she always comes down again on her four feet. Stands in unusual posture.

5.15 Takes spontaneously a few steps, slow in her movements.

VIII. *Substance 1956.*



3, 5-dimethoxy-, 4-benzyloxyphenyl-aethyl-amine.

Light gray cat. Weight 3.25 Kg. Tame and quiet, not easily injected. The injection proceeds with little or no reactions of pain.

3.15 Injection 200 mg of substance 1956.
Walks about in her usual manner, somewhat restless.

3.30 Motility normal.

3.45 The same.

4.00 The same.

4.15 The same.

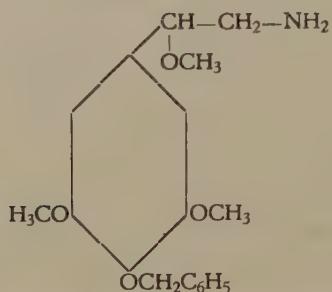
4.35 Stands upright for a considerable time against the bars, as she has been placed against them, then assumes an unusual posture with her head on one side and her mouth wide open, slow in her movements, little reaction to touch.

4.55 Standing against the bars for some time, then assumes an abnormal attitude.

5.10 Looks round, makes sudden movements, sometimes sits with her mouth open. Stretches one paw, moves tardily, hangs on the bars for a moment, then jumps clumsily on the floor, looks fixedly in different directions, makes unwarranted movements of defence, responds little to sounds and touch, is not paralysed, looks fixedly in a certain direction, without an object being visible there.

5.30 Pricks her ears and listens in different directions, lies flat on the floor, dyspnoea, offers little resistance.

IX. *Substance 1957.*



3, 5-dimethoxy-, 4-benzyloxyphenyl-, β -methoxy-ethyl-amine.

Black cat N°. 1. Weight 2.25 Kg. Lively and tame. Easily injected. Injection not painful.

3.45 Injection of 100 mg of substance 1957.

3.50 Salivation. Stands in the attitude in which she is placed, hangs on the bars. When startled, she jumps on the floor and sits down in a corner, walks and jumps well, but not spontaneously.

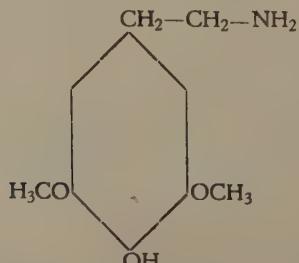
4.00 Vomiting. Afraid, shrinks if approached. Stands for a long time in the posture in which she has been placed. Stands also spontaneously on the hind legs and pricks her ears in different directions. Polypnoea.

4.10 Hangs spontaneously on the bars, then jumps on the floor, walks stiffly and stands again on her hind legs against the wall. Pronounced catalepsy.

4.20 Convulsions of the 4 extremities, first quick, then slow. Wide pupils, afterwards narrow pupils. After the convulsions are over for a moment, she still remains for a while in the attitude, in which she has been placed.

4.30 Convulsions *vita minima*.

X. *Substance 1958.*



3, 5-dimethoxy-, 4-oxyphenyl-aethyl-amine.

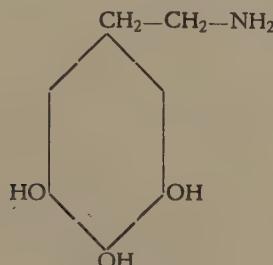
Black cat. Weight 3.75 Kg. Tame and lively, easily injected. Injection not painful.

3.40 Injection of 200 mg of substance 1958.

4.00 Motility normal.

4.10 Hangs for a moment on the back of a chair, then jumps on the floor again in an ordinary way.

XI. Substance 1959.



3, 4, 5-trioxyphenyl-aethyl-amine

Gray cat №. 7. Weight 3.3 Kg. Tame and quiet, easily injected. Injection not painful.

3.40 Injection of 100 mg of substance 1959. After the injection afraid, afterwards quiet.

3.50 Slightly retarded, sits quietly in a corner.

4.00 Standing for a moment in the attitude in which she has been placed, then sits down quietly in a corner. Slow. Walks and jumps well.

4.10 Hangs on the bars for a considerable time, stands in the posture in which she has been placed, then slowly reassumes the ordinary posture, walks spontaneously slowly and shrunk up. Objects to change of attitude (negativism). Responds to the surroundings.

4.20 Sits fearfully shrunk up. Does not stand in the posture in which she has been placed, responds to the surroundings, but slowly. Motility retarded.

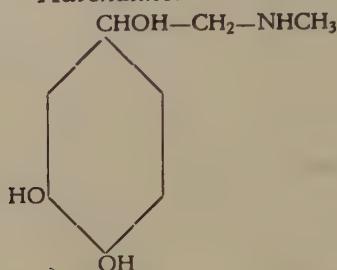
4.30 Still slow, hangs on the bars for some time, then jumps on the floor in a normal manner, and sits down quietly. Tendency to retain the same attitude. Responds to loud sounds, slightly fearful, but does not run away.

Thus far the varieties of mescaline, several of which consequently more or less produced phenomena of experimental catatonia, and of which substance 1949 showed this action most distinctly, perhaps even more strongly than mescaline itself.

We now proceed to the examination of some derivatives of adrenaline,

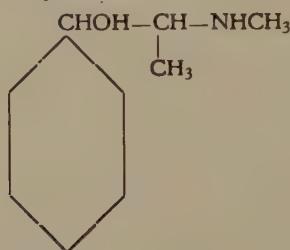
which, according to the investigations of DE JONG¹⁾, produces catatonic phenomena in a very large dose, lying closely to the fatal one. Only a few

Adrenaline.



orientating experiments on mice have been carried out also by this author with the undermentioned derivatives; systematic research, however, follows below:

1. *Ephedrine.*



phenylpropanol-, α -methyl-amine.

Black and white cat. Weight 4 Kg. Tame, quiet, easily injected. Injection not painful.

- 5.00 Injection of 250 mg of Ephedrine. First highly afraid.
- 5.10 Retardation, tremor of the head, jumps and walks well, slightly afraid.
- 5.20 Her hairs are on end, she pants, polypnoea. Sits perfectly still, jumps well if approached, stands for some time in the attitude in which she has been placed, hangs for a while on the bars.
- 5.45 Retarded; hangs on the bars, stands in the same posture, pants, salivation. Pupils react. Offers resistance when taken up.
- 6.00 Pants, does not hang on the bars, but jumps on the floor.

Conclusion: Catalepsy.

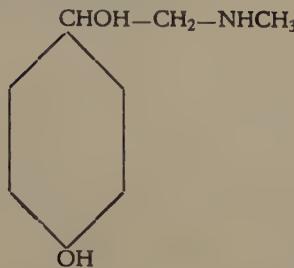
At night wild with fear.

Two days later still slightly afraid.

Conclusion: Catalepsy present.

¹⁾ H. DE JONG: "Hormonale experimentele Katatonie". Proceedings Kon. Akad. v. Wetenschappen, Amsterdam, **44**, №. 4, 1931.

— "Die experimentelle Katatonie als vielfach vorkommende Reaktion des Zentralnervensystems". Zeitschr. f. die ges. Neur. und Psych. 1932. I.c.

2. *Sympathol.*

The second substance of this group was sympathol, which only showed very slight catalepsy and negativism, besides autonomic phenomena, as appears from the protocols below.

Black cat N°. 7. Weight 3.75 Kg. Lively, tame.

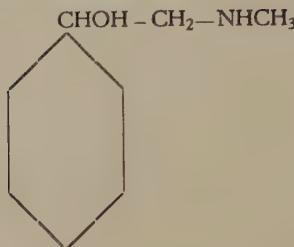
- 3.35 Injection 200 mg of sympathol. Afraid, wants to leave the room.
- 3.45 After sitting quietly she hides spontaneously in a corner. Afraid, offers resistance when taken up.
- 4.05 Still sitting shrunk up in a corner, offers resistance, allows herself to be stroked, fearful.
- 4.15 Offers strong resistance (negativism, active and passive), opposes and holds on to things. Resists being pushed on. Does not stand in the same posture. Rather slow in her movements.
- 4.25 Remains long in the same posture, reacts affectively, objects to being taken up. Does not spit or mew. Moves little and hides spontaneously.

Conclusion : Fear, negativism and transient catalepsy.

Gray cat. Tame, quiet, easily injected. Injection not painful.

- 10.40 Injection 300 mg of sympathol.
- 10.50 Salivation, maximally wide pupils, little or no reaction, sits quietly in a corner. Walks and jumps well, spontaneously changes her posture slightly.
- 10.55 All at once takes a jump, then stands perfectly still for a time, her hairs on end, only moves her head. Staring look.
- 11.05 Suddenly goes off at a trot, stands still with her hairs on end and immovable tail, salivation, hangs on the bars for a while, then jumps down quickly and lightly. Offers slight resistance when taken up. Stands for a time in the posture in which she has been placed. Pupils maximally wide, not reacting.
- 11.20 Sits still, moves hardly spontaneously, but more than before, stands no longer in the posture in which she has been placed.
- 11.30 Pupils slightly narrower, react again. Hairs on end. Sometimes she walks spontaneously.

Conclusion : Indication of catalepsy and negativism, with autonomic phenomena.

3. *Nor-sympathol.*

The third substance of this group was nor-sympathol. It only caused fear and lack of motility, of which the following protocol gives an example.

Lively cat, 3.2 Kg. Easily injected. Injection not painful.

- 3.40 Injection 100 mg of nor-sympathol. Goes into a corner, moves normally, does not stand in the posture which she has been given. Allows herself to be stroked, is still slightly afraid, moves spontaneously.
- 4.15 Injection 150 mg of nor-sympathol. Sits down in a corner, looks round, at once takes her usual place after she has been startled. Walks in an ordinary manner, somewhat afraid.
- 4.30 Motility normal. No resistance.
- 4.35 As before, slightly retarded in her movements. Jumps slowly from the table on which she has been placed, stands a little longer than usual on a chair against the back, does not offer resistance.
- 4.40 If she is thrown down, she walks slowly to a corner. Hides, reacts affectively, allows herself to be placed for a short time upright on a chair; then jumps on the floor again.
- 4.45 Pronounced tendency to hide, allows herself to be stroked, slow in her movements, accelerated respiration.
- 4.55 Moves the head a little more.
- 5.05 Moves again spontaneously, motility still slightly retarded.

Conclusion: Fear and lack of motility.

Summarizing we can say of this group of substances that they could more or less superficially show some phenomena of experimental catatonia.

As *final conclusion* may be stated that the above-mentioned series of investigations confirms the fact, discovered in this laboratory, that experimental catatonia represents a frequently occurring form of reaction of the central nervous system¹⁾. The problem, whether there would exist a chemical, "catatonizing nucleus" is not yet solved. Further experiments in this direction will be undertaken in our laboratory.

¹⁾ Cf. e.g. H. DE JONG: "Die experimentelle Katatonie als vielfach vorkommende Reaktionsform des Zentralnervensystems". Zeitschr. f. d. ges. Neur. u. Psych. 1932, 1.c. ————— Annales Médico-psychologiques. 1933, 1.c.

Medicine. — Pharmacologische Eichung des Nikotins an Ratten und Mäusen. Von F. J. NIEUWENHUYZEN. Aus dem neurophysiologischen Laboratorium (Dr. H. DE JONG) der neurologischen Klinik der Universität Amsterdam (Prof. Dr. B. BROUWER). (Communicated by Prof. B. BROUWER).

(Communicated at the meeting of September 29, 1934).

In unsren Untersuchungen nach einer toxischen Substanz, welche schon in äusserst geringen Mengen imstande ist, im Tierversuch katatone Erscheinungen zu erzeugen, stiessen wir auf das Nikotin. Aus den Untersuchungen von Fr. E. DINGEMANSE, J. FREUD und H. DE JONG (1933) (1) wissen wir, dass der Benzolextrakt aus dem Harn von rauchenden normalen Personen und Patienten einen Stoff enthält, welcher imstande ist, nach subkutaner Injektion bei Ratten und Mäusen katatone Erscheinungen zu erzeugen. Bei fortgesetzter Untersuchung nach der Natur der benzolextrahierbaren Substanz durch FREUD und DINGEMANSE (1933) (2) ergab sich, dass die aus dem Harn von rauchenden Personen extrahierte Substanz mit Nikotin identisch war, während H. DE JONG (1933) (3) auch aus dem Harn von nicht rauchenden Dementia praecox-Kranken eine katatonisch wirksame Substanz extrahieren konnte, welche folgendermassen nicht mit Nikotin identisch sein konnte.

Unterschiede in den Erscheinungen der Injektionen benzolischer Harnextrakte von rauchenden normalen Personen und von nicht rauchenden Geisteskranken regten mich an, die Wirkung kleiner Nikotindosen auf Mäuse und Ratten genauer zu untersuchen¹⁾. Um eine einseitige Konklusion zu vermeiden, arbeitete ich mit zwei Nikotinpräparaten verschiedener Herkunft. Für die erste Reihenfolge standen mir wässrige Lösungen der freien Nikotinbase zur Verfügung, welche wir von der N.V. BROCADES & STHEEMAN in Amsterdam bezogen. Für die zweite Reihenfolge gebrauchte ich das salzsaure Nikotinsalz, welches ich zum Zweck der Kontrolle von Herrn Prof. Dr. E. LAQUEUR empfing und welches durch Herrn Prof. Dr. J. P. WIBAUT verfertigt worden war. Für die freundliche Überlassung spreche ich hier meinen herzlichen Dank aus.

Die Hypothese, dass auch das Nikotin imstande sei, das Syndrom der experimentellen Katatonie auszulösen erwies sich, wie im Folgenden dargestellt werden soll, als richtig. Charakteristisch für die Nikotin-katatonie ist aber das Vorherrschen von Tremor, während der kataleptische Zustand

¹⁾ Diese Arbeit war schon von L. NOTEBOOM vorgenommen und wurde von mir weiter fortgesetzt.

sehr in den Hintergrund tritt. Als Leitsymptom für die Diagnose „Katalepsie“ wurde das Auftreten des „Seitenlagesymptoms“ vorgenommen. Versucht man eine normale Maus oder eine normale Ratte mit dem distalen Teil des Rumpfes so zu legen, dass das Tier nicht mehr auf den Pfoten steht, sondern diese seitlich auf der Unterlage liegen, dann gelingt dies nicht; das Tier richtet sich sofort auf. Nach subkutaner Injektion einer wirksamen Menge Nikotin wurde die Seitenlage dagegen Sekunden lang beibehalten, wodurch man eindeutig eine Abnahme der motorischen Initiative des Tieres feststellen kann, die man allerdings von einer ganz leichtgradigen Parese kaum unterscheiden kann. Die kleinste Menge nach deren subkutaner Verabreichung das Symptomenbild auftrat, wurde als Einheit definiert.

Subkutane Verabreichung unter 3 Gamma (0.003 mG) der freien Nikotinbase („Brocades & Stheeman“) pro Gramm Körpergewicht bei Mäusen hatte keinen sichtbaren Erfolg; nach Verabreichung von 3—5 Gamma Nikotinbase pro Gramm Körpergewicht trat dagegen ein Tremor auf, während die Maus zugleich negativistisch wurde. Bei der Eichung des frisch hergestellten Präparates „Wibaut“ an Mäusen ergab sich für die kleinste wirksame Menge ein Wert von 2 Gamma pro Gramm Körpergewicht: subkutane Verabreichung von 40 Gamma salzsauren Nikotins hatte bei allen 25 untersuchten Mäusen von 18 bis 22 Gramm Körpergewicht eine Verminderung bis Aufhebung der motorischen Initiative der Tiere und das Auftreten des „Seitenlagesymptoms“ zur Folge, welches Symptom öfters begleitet wurde von einem leichtgradigen Aktionstremor.

Bei Erhöhung der verabreichten Menge traten nebeneinander Hypo- und Hyperkinese auf. Bei Verabreichung von 7.5 Gamma Nikotinbase pro Gramm Körpergewicht sieht man neben dem Aktionstremor kataleptische Erscheinungen auftreten. Wenn man das Tier oben auf einen Bunsenbrenner setzt, bleibt es bewegunglos sitzen und läuft nicht nach unten nach einem leichten Kniff in den Schwanz. Daneben kann man das „Seitenlagesymptom“ erzeugen. Nach der Verabreichung einer Menge entsprechend 12—15 Gamma Nikotinbase pro Gramm Körpergewicht traten epileptische Erscheinungen in der Form von Hyperkinesien, Rollbewegungen und Konvulsionen auf, die von Paresen gefolgt waren.

Die Ergebnisse meiner Eichungen des Nikotinpräparates „Wibaut“ an Mäusen sind in der nachstehenden Tabelle mitgeteilt.

Wie sich aus dieser Tabelle ergibt, geht die Zahl der gefundenen Mäuse-einheiten völlig proportional der Nikotinkonzentration, welche mir aber zuvor unbekannt war und auch die Anwesenheit von Kontrolllösungen zwischen den Nikotin-HCl Lösungen war uns vorher nicht mitgeteilt worden. Während destilliertes Wasser, physiologische Kochsalzlösung und eine Menge von 16 Gamma Nikotin unwirksam befunden wurden, zeigten alle übrige Lösungen nach der betreffenden Verdünnung bis auf 36—40 Gamma injiziertes Nikotin noch die genannten kataleptischen Erscheinungen, welche bisweilen von dem Auftreten eines Aktionstremors be-

gleitet wurden. Die Proportionalität zwischen der Nikotinkonzentration und ihrer pharmakologischen Wirksamkeit ist eine so vollkommene, dass man hierauf eine quantitative Nikotinbestimmung basieren kann.

TABELLE

Konzentration der Nikotin-HCl Lösung:	Anzahl gefundene Mäuse-einheiten (M. E.) pro cM^3
0.016 mG Nikotin pro cM^3	< 1 M. E.
0.036 mG Nikotin pro cM^3	1 M. E.
0.200 mG Nikotin pro cM^3	5 M. E.
1.000 mG Nikotin pro cM^3	25 M. E.
2.000 mG Nikotin pro cM^3	50 M. E.
Kontrolllösungen:	
Aqua destillata	< 1 M. E.
0.9 % NaCl-Lösung	< 1 M. E.

Die nötige Menge zur Erzeugung einer sichtbaren Giftwirkung bei Ratten betrug für das salzaure Salz des Nikotinpräparates „Wibaut“ 0.05—0.08 Gamma Nikotin pro Gramm Körpergewicht. Die kleinsten Mengen, nach deren subkutaner Verabreichung bei Ratten von 200 bis 250 Gramm Körpergewicht das „Seitenlagesymptom“ auftrat, waren in meinen Versuchen nähmlich 10—20 Gamma salzaures Nikotin. Für die freie Nikotinbase („Brocades & Stheeman“) war die erforderliche Menge viel grösser, nähmlich 100—200 Gamma pro Ratteneinheit als das Ergebnis von 45 Injektionen.

Bereits NOTEBOOM (4) hatte gefunden, dass zur Erzeugung des „Seitenlagesymptoms“ bei Ratten viel grössere Mengen der freien Nikotinbase erforderlich sind als 20 Gamma. Dagegen kommt der von mir gefundene Wert von 10—20 Gamma salzaures Nikotin pro Ratteneinheit dem Ergebnis von DINGEMANSE und FREUD, nach welchem 6—8 Gamma schon genügen, ziemlich nahe.

Zusammenfassung.

Es ist in obengenannten Experimenten bestätigt worden, dass das Nikotin im Tierversuch imstande ist, das Syndrom der experimentellen Katatonie auszulösen. Die kleinste Nikotinmenge, nach deren subkutaner Verabreichung bei Mäusen kataleptische Erscheinungen auftreten, ist eine so genaue, dass hierauf eine quantitative Nikotinbestimmung zu basieren ist.

LITERATUR.

1. E. DINGEMANSE, J. FREUD und H. DE JONG: Zeitschr. f. d. ges. Neur. u. Psych., Bd. 143, p. 459, 1933.
2. J. FREUD und E. DINGEMANSE: Bioch. Zeitschr., Bd. 255, p. 464, 1932.
2. E. DINGEMANSE und J. FREUD: Acta Brevia Neerlandica, Vol. 3, № 3/4, p. 49. 1933.
3. H. DE JONG: Acta Brevia Neerlandica, Vol. 3, № 10/11, p. 148, 1933.
——— Ned. Tijdsch. Gen. Jaarg. 78, p. 716, 1934.
——— Psych. Neur. Bladen 1934.
4. Persönliche Mitteilung.

Medicine. — *Further observations on the pattern of the upper surface of the ova in the dutch varieties of A. maculipennis*¹⁾. By A. DE BUCK and N. H. SWELLENGREBEL. (From SWELLENGREBEL's Zoological Laboratory in the Department of Tropical Hygiene of the Royal Colonial Institute at Amsterdam). (Communicated by Prof. W. A. P. SCHÜFFNER).

(Communicated at the meeting of September 29, 1934).

When describing the ova of the two²⁾ dutch races (*atroparvus* and *messeae*) of *A. maculipennis* (these Proceedings: XXXV, №. 10, 1932, pp. 1335—1338) we gave the following account of the aspect of the upper surface of the columellae:

"Seen from above each columella³⁾ looks like a white star-shaped or polygonal structure, the wings forming the rays of the star. *The centre of the polygon is often dark.*"

Since the time we wrote the sentence printed here in italics (not in the original), the presence of this dark spot in the centre of the polygonal top of the columellae in the ova of *atroparvus* (see fig. 7) has acquired a new and unsuspected interest by HACKETT's observation⁴⁾ that it is absent or,

¹⁾ The investigations on which this paper is based have been carried out with the financial support and under the auspices of the International Health Division of the ROCKEFELLER Foundation.

²⁾ The third (*typicus*) had not yet been found in Holland at the time of publication.

³⁾ Recently the name of "papillae" has been suggested as a substitute of "columellae". We strongly deprecate this change as likely to cause confusion. As we pointed out in the publication cited above, the columellae are not the only protuberances on the upper surface of the ova: "Interspersed" (so we wrote) "between them stand minute granular processes". To these the term "papillae" might be correctly applied, but not to the columellae.

⁴⁾ Transact. Roy. Soc. Trop. Med. and Hyg. XXVIII, 1934, №. 2, pp. 109—127.

at any rate, inconspicuous in the eggs of the *italian* variety *labranchiae*. The ova of this variety, like those of *atroparvus*, have no transverse bars. As a consequence it may be difficult to tell one from the other when the intercostal membrane in *atroparvus* (smooth as a rule) happens to show a certain amount of corrugation, more or less successfully imitating the reticulate structure of this membrane in *labranchiae* and *messeae*.

In a case like this there remains of course the stenogamy in *atroparvus* and eurygamy in *labranchiae* as a final test. But its practical application may offer great difficulties. So the additional morphological character of the dark spot in the centre of the upper surface of the columellae in the ova of *atroparvus* and its absence in *labranchiae* may prove extremely useful. This especially applies to cases in which *labranchiae*-like ova are reported from areas where this variety is not supposed to occur, e.g. in Northern Europe.

For this reason we thought it useful to publish some microphotographs showing a portion of the upper surface of the ova in the three dutch varieties of *A. maculipennis* and in *labranchiae* (which Professor A. MISSIROLI of Rome kindly sent us).

In *atroparvus* (fig. 2, 5 and 7) and *messeae* (fig. 1) the dark centre of the polygons cannot be missed even on casual inspection. Its aspect may be compared to that of the broad and shallow pit of a crater, surrounded by a continuous circular ridge or by a ring of four or five mountain tops, isolated or joined by lower ridges (fig. 7).

In *labranchiae* (fig. 3 and 6) the dark centre can be made out in some, at least, of the narrow-tipped (simple) columellae, although not so distinctly as in the preceding varieties. The broad, irregularly shaped tips of the larger columellae offer an entirely different aspect. Some remind one of pieces of chipped flint, by the concave facets they show. These facets are light or dark, simulating sometimes a central dark area, but this cannot be confirmed on closer inspection. Other specimens of the large type of columellae clearly show, that they are nothing but bunches of the smaller type, joined together so accurately as to form one composite columella (fig. 3 and 6 marked by the arrow). Each of the components of such a bunch may even show a dark central area, but, nevertheless, the composite columella as a whole is not so marked. It is the presence of these composite columellae which lends the "hoare-frost" appearance to the ova of *labranchiae*. It renders them strikingly different from the *messeae*-eggs with the small uniformly shaped tips of their, always simple, columellae and no less from the *atroparvus*-eggs with the broader but equally uniform top of their, likewise simple, columellae.

In *typicus* (fig. 4) the columellae are much like those in *labranchiae*. But the composite columellae are more loosely joined and still more irregular in shape.

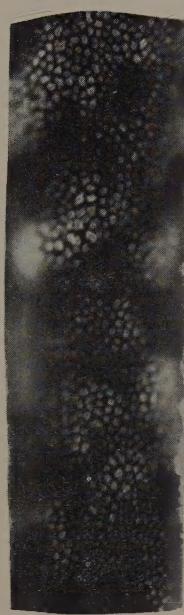
We are not sure whether the "flint-like" columellae in *labranchiae* and *typicus* are likewise composite. They might be if the components were welded together so thoroughly as to become indistinguishable.

EXPLANATION OF THE FIGURES ON THE PLATE.

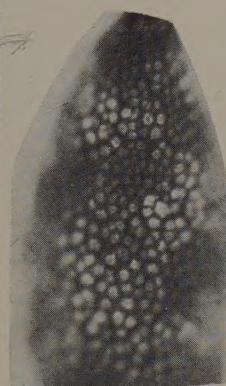
Upper surface of ovum in

1. *A. maculipennis* var. *messeae*.
- 2 and 5. " " " *atroparvus*.
- 3 and 6. " " " *labranchiae*. The arrow is pointing to a columella which (in the original photograph) clearly shows its composite nature even without the help of a magnifying glass.
4. *A. maculipennis* [type] usually known as "typicus". The area under the upper dark bar shows a number of loosely joined composite columellae.
7. *A. maculipennis* var. *atroparvus*. Higher magnification than fig. 2 and 5.

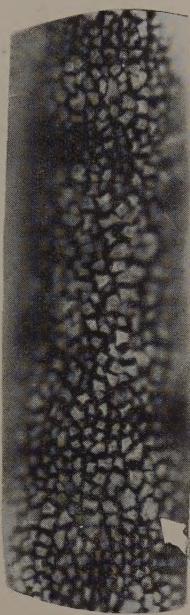
A. DE BUCK AND N. H. SWELLENGREBEL: FURTHER OBSERVATIONS
ON THE PATTERN OF THE UPPER SURFACE OF THE OVA IN THE DUTCH
VARIETIES OF *A. MACULIPENNIS*.



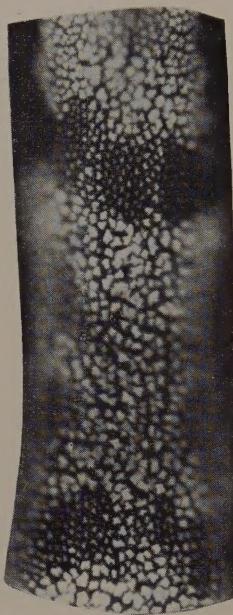
1



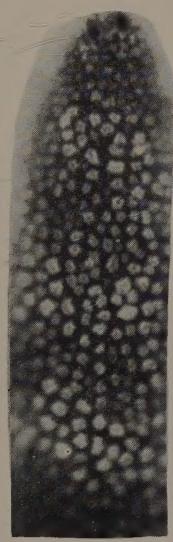
2



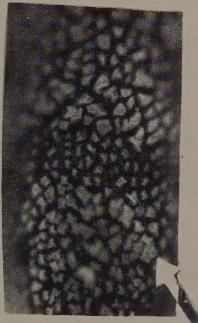
3



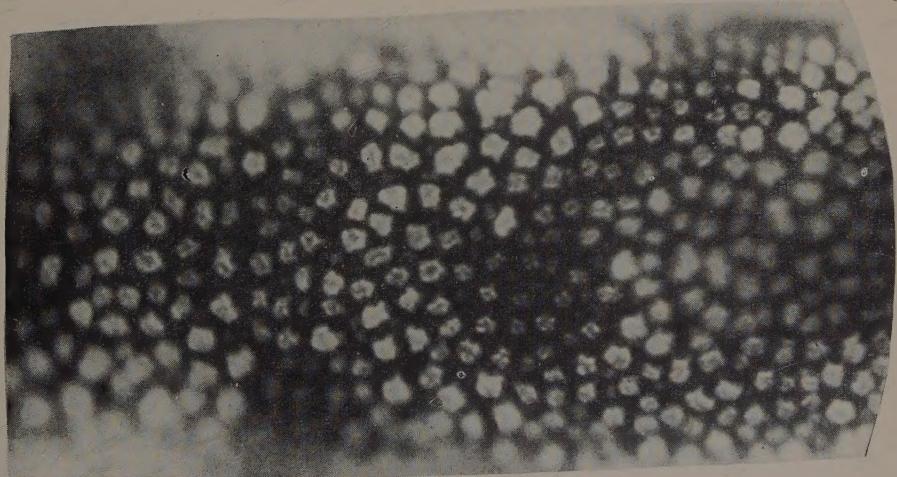
4



5



6



7

